

**Druckabhängigkeit der CO- und CO₂-Quantenausbeuten
in der Photolyse einfacher Ketone
im Wellenlängenbereich von 240-308 nm**

Dissertation zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

im Fachbereich Chemie der
Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Thomas Ufer
aus Essen

Essen, Dezember 2008

Tag der Disputation: 06.04.2009

Vorsitzender: Prof. Dr. Jansen

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Zellner

2. Gutachter: Prof. Dr. Hasselbrink

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2003 bis November 2007 im
Fachbereich Chemie der

Universität Duisburg-Essen

unter Anleitung von

Prof. Dr. Dr. h.c. Reinhard Zellner

angefertigt.

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben direkt und indirekt eine Vielzahl von Menschen beigetragen. Herrn Zellner möchte ich für die Möglichkeit danken, dieses interessante Thema bearbeiten zu dürfen. Den Mitgliedern des Arbeitskreises Zellner möchte ich für zahlreiche Diskussionen rund um diese Arbeit danken. Namentlich möchte ich hier die Herren Kummer, Somnitz und Hoffmann nennen, von deren Wissen und Erfahrung ich sehr profitiert habe.

In praktischen Dingen haben mich zusätzlich die Herren Stricker, Gründer und Leistikow unterstützt. Herrn Hasselbrink danke ich für die Begutachtung meiner Arbeit.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des DFG-Forschungsprojekts SO 500/2-2 „Photochemisch induzierte Zerfallsprozesse von Acetylradikalen (CH_3CO)“ gefördert.

Meine Eltern haben mir ein Studium unter guten Bedingungen ermöglicht, wofür ich Ihnen sehr dankbar bin. Die größte Unterstützung habe ich durch meine Frau erfahren, die mich immer wieder motiviert und aufgemuntert hat, wenn es mal etwas schleppend voranging...

Inhalt

1.	Einleitung.....	11
2.	Grundlagen	13
2.1.	Aufbau und Zusammensetzung der Atmosphäre	13
2.2.	Strahlung und Temperatur in der Atmosphäre.....	16
2.3.	Chemische Reaktionszyklen in der Atmosphäre	19
2.4.	Bedeutung des Acetons für die Atmosphärenchemie	22
2.5.	Photophysik des Acetons	28
2.6.	Photochemie von Methylethylketon (MEK) und Diethylketon (DEK)	32
3.	Messmethode	34
3.1.	Apparatur und Messprinzip.....	34
3.2.	Berechnung der Quantenausbeuten und Fehlerbetrachtung.....	37
3.3.	Gasdosiersystem.....	42
3.4.	Laserphotolyse	44
3.5.	Hochauflösende IR-Spektroskopie	48
3.6.	IR-Laseroptik	50
3.7.	Diodenlaser	52
3.8.	IR-Langwegabsorption.....	56
3.9.	IR-Detektoren und Vorverstärker	59
3.10.	2f-Spektroskopie und Lock-In-Verstärker	60
3.11.	Line-Locking des Diodenlasers	63
3.12.	Messrechner und Software.....	65
4.	Messergebnisse und Diskussion	66
4.1.	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in der Photolyse des Acetons.....	66
4.1.1.	CO - Wellenlängenabhängigkeit im Bereich 240-256 nm.....	67
4.1.2.	CO und CO ₂ - Druckabhängigkeit im Wellenlängenbereich von 242-308 nm.....	68
4.1.3.	CO - Druckabhängigkeit bei 248 nm unter Variation des Badgases	75
4.1.4.	Variation des Sauerstoffgehalts bei 248 nm	77
4.1.5.	Vergleich mit Literaturdaten	79
4.2.	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in der Photolyse von MEK	84
4.2.1.	CO und CO ₂ - Druckabhängigkeit bei 248, 280 und 308 nm	84
4.2.2.	Vergleich mit Literaturdaten	86

4.3.	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in der Photolyse von DEK.....	87
4.3.1.	Druckabhängigkeit bei 248 und 280 nm.....	87
4.3.2.	Vergleich mit Literaturdaten.....	89
5.	Modellrechnung zur Sekundärchemie nach der Photolyse des Acetons.....	90
5.1.	Parameter der kinetischen Modellierung.....	90
5.2.	Reaktionen und Geschwindigkeitskonstanten.....	92
5.3.	Ergebnisse der Modellierungen.....	99
5.3.1.	Kurzzeitmodell – ein Laserpuls.....	99
5.3.2.	Langzeitmodell – Aufsummierung von 20 Laserpulsen.....	101
5.3.3.	Auswirkung von Druckänderungen auf die Ausbeuten von CO und CO ₂	104
5.3.4.	Variation des Sauerstoffgehalts.....	105
5.3.5.	OH- und CO-Bildung aus Acetyl + O ₂	106
5.3.6.	Produktphotolyse.....	107
5.3.7.	Modellierung ohne Berücksichtigung der Produktdiffusion innerhalb der Photolysezelle.....	108
5.3.8.	Zusammenfassung der Ergebnisse der kinetischen Modellierung.....	109
6.	Vergleich mit Modellrechnung zum Zerfall des angeregten Acetyl-Radikals.....	110
7.	Zusammenfassung.....	113
8.	Anhang.....	115
8.1.	Zusammenstellung Messwerte Aceton.....	115
8.2.	Zusammenstellung Messwerte MEK.....	118
8.3.	Zusammenstellung Messwerte DEK.....	119
9.	Literatur.....	120
	Lebenslauf Thomas Ufer.....	128

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Eindringtiefe von UV-Strahlung in die Erdatmosphäre als Funktion der Wellenlänge und der Absorption durch Sauerstoff und Ozon. Die Kurve zeigt die Höhe mit $I = 0,1 \cdot I_0$ Diagramm	16
Abbildung 2-2:	Temperatur-Höhen-Profil der Atmosphäre.....	17
Abbildung 2-3:	UV-Absorptionsspektrum von gasförmigem Aceton	22
Abbildung 2-4:	Primärer Zerfall in der Photolyse des Acetons	24
Abbildung 2-5:	Troposphärische Sekundärchemie des Methyl-Zweigs bei der Aceton-Photolyse.....	26
Abbildung 2-6:	Jablonski-Termschema zur Spaltung von Aceton.....	29
Abbildung 2-7:	Energieverhältnisse bei der Photolyse von Aceton.....	30
Abbildung 2-8:	Strukturen der drei aliphatischen Ketone Aceton, MEK und DEK	32
Abbildung 2-9:	Reaktionskanäle bei der MEK-Photolyse	32
Abbildung 2-10:	UV-Absorptionsspektren im Bereich der langwelligen UV-Bande der drei aliphatischen Ketone Aceton, MEK und DEK	33
Abbildung 3-1:	Schematische Skizze der verwendeten Apparatur	36
Abbildung 3-2:	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei der Aceton-Photolyse, Photolysewellenlänge 248 nm, Badgas 20% O ₂ in N ₂ , (Abbildung 4-4 mit zusätzlicher Angabe der Fehlerbalken).....	41
Abbildung 3-3:	Schematische Skizze des Gasdosiersystems	42
Abbildung 3-4:	UV-Absorptionsspektrum von Aceton und Angabe der benutzten Photolysewellenlängen sowie des gemessenen Druckbereichs	44
Abbildung 3-5:	IR-Absorptionsspektren und Absorptionsquerschnitte von CO und CO ₂ in Bereich von 1900 bis 2500 cm ⁻¹ (HITRAN-Datenbank).....	48
Abbildung 3-6:	Übersicht über das optische System des IR-Diodenlasers	51
Abbildung 3-7:	Laseroptik, rechte Hälfte mit Dioden-Dewar, Justagelaser, Monochromator ..	53
Abbildung 3-8:	Laseroptik, linke Hälfte mit Zelleneinkopplung, Detektoren, Referenzzelle und Interferometer	54
Abbildung 3-9:	Oszilloskopbild zur absoluten Wellenzahlkalibration des Diodenlasers	55
Abbildung 3-10:	Literaturspektrum von N ₂ O, berechnet mit Molspec aus HITRAN-Daten.....	55
Abbildung 3-11:	Schematischer Strahlengang innerhalb einer Herriott-Zelle.....	57
Abbildung 3-12:	Reflexe des IR-Laserstrahls in der Herriott-Zelle auf beiden Spiegeln. Gerade Zahlen sind Reflexe auf dem Ein- und Auskopplungsspiegel	58
Abbildung 3-13:	Absorptionssignal einer Rotationslinie und dessen erste und zweite Ableitung	60
Abbildung 3-14:	Schematische Darstellung der Signalverarbeitung in einem Lock-In-Verstärker.....	61
Abbildung 3-15:	Beispiele für direkte Absorptionssignale	62
Abbildung 3-16:	Interferenzmuster des Fabry-Perot-Interferometers.....	63

Abbildung 3-17:	Erste Ableitung des Interferenzmusters und Ansteuersignal für den PI-Regler.....	64
Abbildung 4-1:	CO-Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der eingestrahnten Photolysewellenlänge. Gesamtdruck 100 mbar, Acetonanteil 0,3%, Badgas 20% O ₂ in N ₂ , Gesamtphotolyseenergie 1000 mJ	67
Abbildung 4-2:	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 242 nm, Badgas 20% O ₂ in N ₂ , CO: Acetonanteil 0,5%, Gesamtphotolyseenergie 250 mJ, CO ₂ : Acetonanteil 0,4%, Gesamtphotolyseenergie 1400 mJ	69
Abbildung 4-3:	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 245 nm, Badgas 20% O ₂ in N ₂ , CO: Acetonanteil 0,5%, Gesamtphotolyseenergie 150 mJ, CO ₂ : Acetonanteil 0,4%, Gesamtphotolyseenergie 1000 mJ	70
Abbildung 4-4:	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 248 nm, Badgas 20% O ₂ in N ₂ , CO: Acetonanteil 0,4%, Gesamtphotolyseenergie 300 mJ, CO ₂ : Acetonanteil 0,1%, Gesamtphotolyseenergie 2000 mJ	71
Abbildung 4-5:	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 280 nm, Badgas 20% O ₂ in N ₂ , CO: Acetonanteil 0,4%, Gesamtphotolyseenergie 600 mJ, CO ₂ : Acetonanteil 0,05-0,5%, Gesamtphotolyseenergie 500-2000 mJ	72
Abbildung 4-6:	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 308 nm, Badgas 20% O ₂ in N ₂ , CO: Acetonanteil 0,5%, Gesamtphotolyseenergie 1700 mJ, CO ₂ : Acetonanteil 0,5%, Gesamtphotolyseenergie 1500 mJ	73
Abbildung 4-7:	CO-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 308 nm, Badgas N ₂ (max. 10 ppm O ₂), Acetonanteil 0,5%, Gesamtphotolyseenergie 3000 mJ	74
Abbildung 4-8:	CO-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck für verschiedene Badgase. Photolysewellenlänge 248 nm, weitere Parameter: siehe nachfolgende Tabelle	75
Abbildung 4-9:	CO-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck für verschiedene O ₂ -Anteile. Weitere Parameter: Photolysewellenlänge 248 nm, Acetonanteil 0,1-0,4%, Photolyseenergie 300-1000 mJ	78
Abbildung 4-10:	OH-Quantenausbeuten aus der Reaktion des Acetyl-Radikals mit Sauerstoff in Abhängigkeit vom Gesamtdruck	78
Abbildung 4-11:	Vergleich der Wellenlängenabhängigkeit der CO-Quantenausbeuten von Gandini, et al., Meyrahn, et al. und dieser Arbeit.....	80
Abbildung 4-12:	Vergleich der Druckabhängigkeit der Acetonphotolyse- bzw. CO ₂ -Quantenausbeuten bei 308 nm von Nadasdi, et al., Gierczak, et al. und dieser Arbeit	81
Abbildung 4-13	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 248 nm, Temperatur 25°C, CO: MEK-Anteil 0,06%, Badgas 25% O ₂ in N ₂ , Gesamtphotolyseenergie 2000 mJ, CO ₂ : MEK-Anteil 0,35%, Badgas 20% O ₂ in N ₂ , Gesamtphotolyseenergie 2500 mJ	84

Abbildung 4-14	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 280 nm, Temperatur 30°C, CO: MEK-Anteil 0,49%, Badgas N ₂ , Gesamtphotolyseenergie 120 mJ, CO ₂ : MEK-Anteil 0,46%, Badgas 20% O ₂ in N ₂ , Gesamtphotolyseenergie 200 mJ 85
Abbildung 4-15	CO ₂ -Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 308 nm, Temperatur 25°C, MEK-Anteil 0,51%, Badgas 20% O ₂ in N ₂ , Gesamtphotolyseenergie 2500 mJ 86
Abbildung 4-16	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 248 nm, Badgas 20% O ₂ in N ₂ , Temperatur 25°C, CO: DEK-Anteil 0,31%, Gesamtphotolyseenergie 1200 mJ, CO ₂ : DEK-Anteil 0,34%, Gesamtphotolyseenergie 1300 mJ 88
Abbildung 4-17	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 280 nm, Badgas 20% O ₂ in N ₂ , Temperatur 30°C, CO: DEK-Anteil 0,21%, Gesamtphotolyseenergie 120 mJ, CO ₂ : DEK-Anteil 0,50%, Gesamtphotolyseenergie 250 mJ 89
Abbildung 5-1:	Sekundärchemie aus dem Acetylzweig der Aceton-Photolyse..... 93
Abbildung 5-2:	Sekundärchemie aus dem Methylzweig der Aceton-Photolyse..... 94
Abbildung 5-3:	Sekundärchemie durch den OH-Angriff am Aceton 95
Abbildung 5-4:	Zeitlicher Konzentrationsverlauf über 5 Mikrosekunden nach einen Laserpuls bei 248 nm und 100 mbar Gesamtdruck, 20% O ₂ , 0,5% Aceton..... 99
Abbildung 5-5:	Zeitlicher Konzentrationsverlauf über 5 Millisekunden nach einen Laserpuls bei 248 nm und 100 mbar Gesamtdruck, 20% O ₂ , 0,5% Aceton..... 100
Abbildung 5-6:	Zeitlicher Konzentrationsverlauf über 500 Millisekunden nach einen Laserpuls bei 248 nm und 100 mbar Gesamtdruck, 20% O ₂ , 0,5% Aceton..... 101
Abbildung 5-7:	Zeitlicher Verlauf der modellierten Ausbeuten in einer gepulsten Acetonphotolyse bei 248 nm und 100 mbar Gesamtdruck, 20% O ₂ 102
Abbildung 5-8:	Zeitlicher Verlauf der modellierten Ausbeuten in einer gepulsten Acetonphotolyse bei 900 mbar Gesamtdruck, 20% O ₂ 104
Abbildung 5-9:	Zeitlicher Verlauf der modellierten Ausbeuten in einer gepulsten Acetonphotolyse bei 100 mbar Gesamtdruck, 10ppm O ₂ , mit OH-Bildung und Produktphotolyse 106
Abbildung 5-10:	Zeitlicher Verlauf der modellierten Produktquantenausbeuten in einer gepulsten Acetonphotolyse bei 100 mbar Gesamtdruck, 20% O ₂ , ohne Berücksichtigung der Diffusion der Photolyseprodukte 108
Abbildung 6-1:	Bestimmung der Überschussenergie des angeregten Acetylradikals aus der Druckabhängigkeit der CO-Quantenausbeute 110
Abbildung 6-2:	Vergleich der Wellenlängenabhängigkeit der CO-Quantenausbeute, gemessen (diese Arbeit) und modelliert von H. Somnitz 111

1. Einleitung

Die Atmosphärenchemie befasst sich mit der Zusammensetzung der Atmosphäre und den chemischen Reaktionen, die zwischen den einzelnen Komponenten ablaufen. Sie ist durch einige Besonderheiten gekennzeichnet [Wayne 2000]. Die Reaktionsmedien sind die Gasphase, als auch die Oberfläche sowie das Volumen des atmosphärischen Aerosols. Mit der Höhe variieren Temperatur und Druck über einen großen Bereich. Die Konzentrationen der reagierenden Spezies sind oft sehr gering. Als reaktive Zwischenprodukte treten in der Gasphase Radikale auf. Die solare Strahlung im UV-Bereich ermöglicht eine umfangreiche Photochemie. Durch das große Reaktionsvolumen der Atmosphäre ist eine Betrachtung der Quellen und Senken der einzelnen Komponenten sowie der sie verbindenden Transportwege unerlässlich.

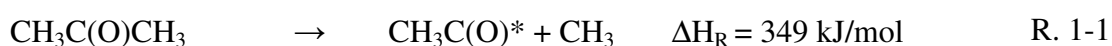
Das Gebiet der Atmosphärenchemie verdankt seine große Bedeutung hauptsächlich dem Versuch, die Verschmutzung der Atmosphäre durch den Menschen zu erklären und zukünftige Folgen abzuschätzen. So sind Begriffe wie Smog [Barnes et al. 2007, Meyer 1969], Ozonloch [Dameris et al. 2007] oder Klimawandel [Zellner 2006] die Schnittmenge von atmosphärischer Chemie und der Wahrnehmung vieler Menschen geworden.

Die Bedeutung von Aceton und verwandten Verbindungen der Klasse der oxidierten organischen Kohlenwasserstoffe (OVOC) für die Chemie und Physik der Atmosphäre ist erst seit etwa 10 Jahren genauer bekannt [Gierczak et al. 1998, Haas 2004, Romero et al. 2005, Williams 2004]. Diese Entwicklung hat sich unter anderem durch den Einsatz computergestützter Simulationen zur Dynamik der in der Atmosphäre vorhandenen reaktiven Komponenten wie HO_x oder NO_x ergeben [Wennberg 1998]. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse ließen sich nicht mit den in Messkampagnen erhaltenen Daten in Übereinstimmung bringen [Singh et al. 2003]. Dies war erst durch die Miteinbeziehung von Spezies wie Aceton möglich, die durch ihre Reaktionen in die Reaktionskreisläufe von HO_x und NO_x eingreifen [McKeen 1997].

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Erforschung des Verhaltens von Aceton und ähnlichen Substanzen in der Atmosphäre, da hier erstmals mit Kohlenmonoxid und Kohlendioxid druck- und wellenlängenabhängig die Quantenausbeuten dieser wichtigen stabilen Endprodukte der Aceton-Photolyse direkt mittels hochauflösender Diodenlaser-Spektroskopie (TDLAS) [Werle 1998, Roller 2006] bestimmt werden können. Endproduktstudien dieser Art sind bis dato nur wenige vorhanden [Gandini 1977, Gierczak 1998]. Diese widersprechen sich teilweise [Gardner 1984, Meyrahn 1986] oder sind aufgrund der verwendeten Nachweistechiken nicht immer zur

Modellierung des Acetons unter atmosphärischen Bedingungen geeignet [Horowitz 1991]. Die Diodenlaserspektroskopie bietet aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit die Möglichkeit, bei den gewählten experimentellen Bedingungen näher an den Bedingungen der Atmosphäre (geringe Konzentration, geringer Photolyseumsatz) zu bleiben. Durch die verwendete Apparatur ist der atmosphärisch relevante Druckbereich von 25 bis 1000 mbar mit gleichbleibender Empfindlichkeit zugänglich.

Obwohl Aceton einer der Stoffe ist, dessen Photophysik sehr intensiv studiert wurde, ist der Reaktionsmechanismus der Aceton-Photolyse ebenfalls erst seit etwa 10 Jahren widerspruchsfrei [Haas 2004] geklärt. So bestand lange Jahre Unklarheit darüber, ob es sich bei der Dissoziation des Acetons in die drei Fragmente $\text{CO} + 2 \text{CH}_3$ um einen konzertierten oder einen sequentiellen Mechanismus handelt. Diese Frage konnte durch die Femtosekunden-Spektroskopie zugunsten eines sequentiellen Ablaufs über das Acetyl-Radikal geklärt werden [Kim 1995, Owrutsky 1999].



Um die Reaktionsmöglichkeiten der entstandenen Produktfragmente einschätzen zu können, ist die Verteilung der nach dem Aufbrechen der Bindungen verbleibenden Überschussenergie auf Acetyl, CH_3 und CO entscheidend. Diese Größen sind durch eine Kombination aus computergestützter Modellierung und der in dieser Arbeit beschriebenen apparativen Analytik zugänglich.

In dieser Arbeit wurde die CO -Quantenausbeute bei der Aceton-Photolyse in Abhängigkeit des Drucks vermessen. Der Zerfall des Acetyls konkurriert im Photolyseexperiment mit seiner stoßinduzierten Desaktivierung durch Badgasmoleküle. Durch eine im Arbeitskreis Zellner von H. Somnitz durchgeführte quantendynamische Modellierung kann die Geschwindigkeit des unimolekularen Zerfalls des Acetyl-Radikals zu CO und CH_3 berechnet werden [Somonitz et al. 2005]. Aus dem Vergleich der in der Modellierung erhaltenen druckabhängigen CO -Quantenausbeuten mit den gemessenen Werten ergibt sich die Überschussenergie des Acetylradikals.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden zuerst allgemeine Informationen über die Erdatmosphäre zusammengestellt. Hierbei liegt das Hauptaugenmerk auf der chemischen Zusammensetzung und dem Einfluss der solaren Strahlung auf die vorhandenen Spezies. Im Weiteren werden die wichtigsten katalytischen Kreisläufe erläutert, die die reaktiven Komponenten der Atmosphäre ineinander umwandeln. Später wird der Einfluss von Aceton und zwei weiteren aliphatischen Ketonen auf diese Kreisläufe dargestellt. Die Reaktionsmöglichkeiten des Acetons werden im Detail dargestellt und die physikalischen Grundlagen dieses Verhaltens erklärt.

2.1. Aufbau und Zusammensetzung der Atmosphäre

Die Erdatmosphäre ist ein komplexes System, das sich einer exakten und ganzheitlichen Beschreibung nach wie vor entzieht, obwohl durch die Forschungsarbeit in der Vergangenheit bereits viele Einzelinformationen und Teilsysteme bekannt sind.

Die Beschreibung eines Volumenelements in der Atmosphäre geschieht über die Parameter Temperatur, Druck, Zusammensetzung, Gas- und Partikelphase sowie die einfallende Strahlung. Neben den relativ einfach zu messenden Größen wie Druck, Temperatur, Strahlung stellt insbesondere die Bestimmung der vorhandenen Spurenstoffe eine große Herausforderung dar, da zum einen eine große Vielfalt an Spezies vorhanden sein kann und auch bereits sehr kleine Konzentrationen eine große Signifikanz haben können.

Eine mögliche Einteilung der atmosphärisch relevanten Substanzen kann nach Mengenanteil, Herkunft oder auch ihrer Lebensdauer erfolgen. Eine Aufstellung der wichtigsten atmosphärischen Komponenten zeigt Tabelle 2-1. Es wird ersichtlich, dass bei trockener Luft durch die Komponenten N_2 , O_2 , Argon und CO_2 bereits 99,98% des Atmosphärenvolumens erfasst werden. Die bisher genannten Komponenten und alle weiteren Edelgase sind entweder unreaktiv oder im großen Überschuss gegenüber allen anderen reaktiven Komponenten vorhanden. Sie haben eine Lebensdauer in der Atmosphäre, die groß ist gegenüber den Zeiträumen, die zu einer gleichmäßigen Verteilung in der Atmosphäre vonnöten sind und sind daher überall in der Atmosphäre mit ähnlichen Volumenanteilen vorhanden.

Der Wasserdampfgehalt der Luft hingegen hängt sehr stark von Höhe, Temperatur und klimatischen Bedingungen ab und kann zwischen mehreren Prozent und wenigen ppm variieren.

Alle weiteren reaktiven Komponenten der Atmosphäre zusammen stellen einen Anteil von wenigen ppm in der Atmosphäre dar. Ihre Lebenszeit in der Atmosphäre ist oft klein gegenüber der Umwälzzeit der Atmosphäre. Daher hängen ihre lokalen Konzentrationen von Lage und Größe der Quellen und Senken ab. Ungeachtet der geringen Konzentration liegt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Auf- und Abbau der Komponenten vor. Über den reaktiven Fluss durch diese Komponenten können sie einen großen Einfluss auf die Geo- und Biosphäre nehmen.

Tabelle 2-1: Aufstellung der Zusammensetzung der trockenen Atmosphäre im globalen Mittel nach [Wayne 2000]. Komponenten mit einer Lebensdauer > 1 Jahr.

Substanz	Volumenanteil [ppm]
Stickstoff	~ 780.830
Sauerstoff	~ 209.450
Argon	9.340
Kohlendioxid	350
Neon	18
Helium	5,2
Methan	1,7
Wasserstoff	0,5
Distickstoffmonoxid	0,3
Kohlenmonoxid	0,1
Summe	999.996

Diese sogenannten Spurengase lassen sich aufgrund ihrer Struktur und Reaktivität in Gruppen einteilen.

Die reaktivsten Spurengase in der Atmosphäre sind oft Moleküle mit einem ungepaarten Elektron, also freie Radikale. Zu ihnen zählen OH und HO₂ (=HO_x), sowie NO, NO₂ und NO₃ (=NO_y). Sie werden gebildet durch photochemische Prozesse. Die photochemische Bildung besteht in der Absorption von ultravioletter oder sichtbarer solarer Strahlung durch in der Atmosphäre vorhandene Moleküle, die dann in Radikale zerfallen oder ihre elektronische Anregung auf andere Moleküle übertragen.

In mehreren chemischen Reaktionszyklen wandeln sich diese reaktiven Komponenten ineinander um und oxidieren dabei die weniger reaktiven Spurengase.

Tabelle 2-2: Spurengase in der Troposphäre nach [Zellner 1995] und [Singh 2004]

Spurengas	Volumenanteil [ppb]	Verteilung	Hauptquellen
Kohlenmonoxid	200 50	nördl. Hemisphäre südl. Hemisphäre	Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen, atmosph. Oxidation von Kohlenwasserstoffen
Ozon	15-50	niedrig über den Ozeanen, hoch über den Kontinenten	Eintrag aus Stratosphäre, photochemische Produktion
Wasserstoff	500	gleichmäßig	Oxidation von Kohlenwasserstoffen, Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen
Distickstoffmonoxid	300	gleichmäßig	Emission aus Erdreich und Ozean, anthropogen
Stickoxide (NO+NO ₂)	0,03 0,3 100	Seeluft Festland abgelegen Festland städtisch	Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen, Emission aus Erdreich, Blitzschlag
Ammoniak	0,1 5	Seeluft Festland	Viehzucht, Emission von Pflanzen, Dünger
Carbonylsulfid	0,5	gleichmäßig	Emission aus Erdreich und Ozean, Oxidation von CS ₂ und DMS
Schwefeldioxid	~ 0,05 5	Seeluft Festland ländlich	Fossile Brennstoffe, Vulkane, Sulfid-Oxidation
Gesättigte volatile organische Spurengase (VOC)			
Methan	1700	gleichmäßig	Reisanbau, Viehzucht, Sümpfe, Biomasseverbrennung, Termiten, Energiewirtschaft, Industrie
Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe	1-10	Troposphäre	Industrie, fossile Brennstoffe
Isopren	2	Festland bodennah	Laubbäume
Terpene	2	Festland bodennah	Nadelbäume
Oxidierte organische Spurengase (OVOC)			
Aceton	0,8	Troposphäre	siehe Tabelle 2-3
Formaldehyd	0,3	Troposphäre	Industrie, KW-Oxidation
Methanol	1	Troposphäre	Emission von Pflanzen, Biomasse Verrottung, KW-Oxidation
Acetaldehyd	0,2	Troposphäre	Ozean, Emission von Pflanzen
Methylethylketon	< 0,1	Troposphäre	Emission von Pflanzen, KW-Ox.

Eine Übersicht über die wichtigsten Spurengase mit Angabe von Konzentration und Quellen befindet sich in Tabelle 2-2. Die größte Gruppe hierbei sind die Alkane. Methan ist die am häufigsten vorkommende organische Substanz in der Atmosphäre, die höheren Analoga Ethan, Propan, Butan etc. treten in abnehmender Menge ebenfalls auf. Die Quellen sind größtenteils im anaeroben Abbau von Biomasse zu finden, Methan wird aber auch in großen Mengen in der Landwirtschaft produziert. Auch ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe werden

anthropogen und biogen emittiert bzw. entstehen durch den oxidativen Abbau größerer Moleküle. Dabei werden ebenfalls teiloxidierte Kohlenwasserstoffe wie Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren gebildet [Williams 2004].

2.2. Strahlung und Temperatur in der Atmosphäre

Die Sonne stellt mit ihrer Strahlung die einzige Energiequelle für das Leben auf unserem Planeten dar. Ihr Strahlungsprofil kann näherungsweise durch die Schwarzkörperstrahlung bei einer Temperatur von etwa 6000 K abgeschätzt werden. Damit hat die Sonne ihr Strahlungsmaximum im Bereich des sichtbaren Lichts bei 500 nm. Das Spektrum der Sonne außerhalb der Atmosphäre erstreckt sich aber weit in den ultravioletten Bereich bis etwa herunter auf 150 nm. Strahlung aus dem Wellenlängenbereich 150-320 nm ist so energiereich, dass sie Zellen von Pflanzen und Tieren schädigen und zerstören würde, wenn nicht die Bestandteile der Atmosphäre diesen kurzwelligen Teil des Sonnenlichts absorbieren würden.

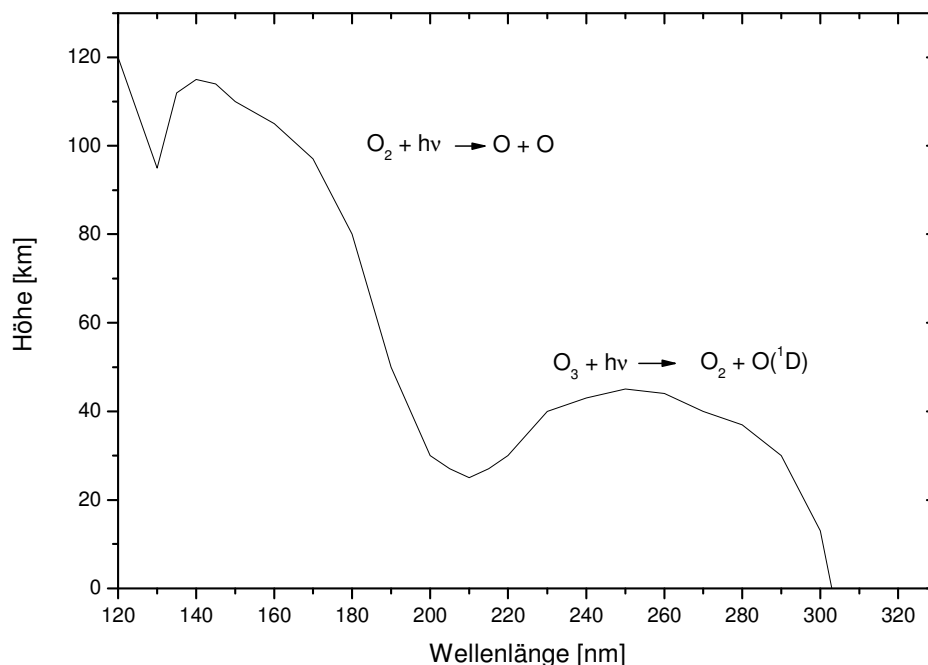
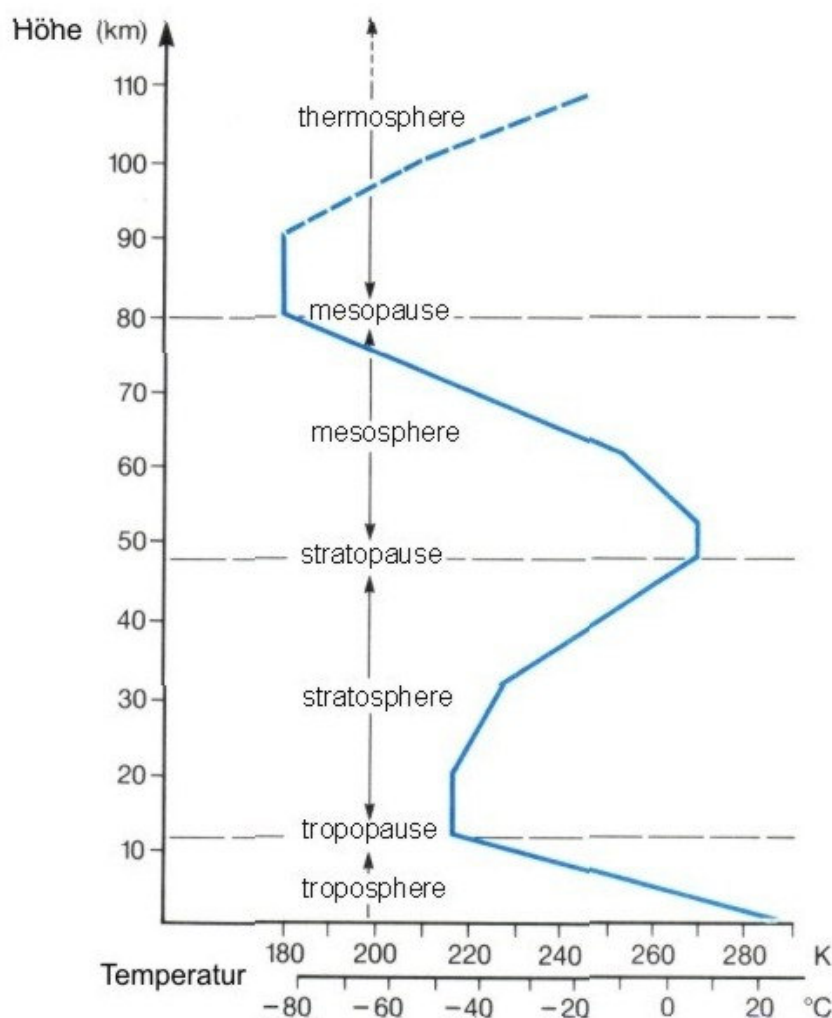


Abbildung 2-1: Eindringtiefe von UV-Strahlung in die Erdatmosphäre als Funktion der Wellenlänge und der Absorption durch Sauerstoff und Ozon. Die Kurve zeigt die Höhe mit $I = 0,1 \cdot I_0$
Diagramm in Anlehnung an [P.Warnecke in Zellner 1995]

Dies sind bei niedrigen Wellenlängen bis 220 nm atomarer und molekularer Sauerstoff und Stickstoff in den äußeren Schichten der Atmosphäre (Thermosphäre und Mesosphäre). Sonnenlicht mit einer Wellenlänge > 220 nm gelangt so in die Stratosphäre. Die einzige Spezies, die in diesem Bereich aufgrund ihrer Menge und ihres Absorptionsverhaltens weiteres UV-Licht absorbieren kann, ist Ozon. Durch die Aufspaltung von molekularem Sauerstoff und Rekombination der Atome mit weiteren Sauerstoffmolekülen erreicht der Ozonanteil in einer Höhe von etwa 35 km einen maximalen Wert von 8 ppm. Diese sogenannte Ozonschicht kann das UV-Licht ausreichend absorbieren, wodurch in der Troposphäre nur noch Sonnenlicht mit Wellenlängen größer als 290 nm vorhanden ist.

Eine Erdatmosphäre ohne UV-Absorption würde nur durch die Abstrahlung der Erde erwärmt. Es



ergäbe sich eine mit der Höhe kontinuierlich sinkende Temperatur von etwa 300 K in Bodennähe bis 0 K am Übergang in den Weltraum. Eine solche Atmosphäre würde kontinuierlich durchmischt, da oberflächennahe, warme Luft gegen den Temperaturgradienten bis in die äußere Atmosphäre steigen könnte. Die schrittweise Absorption der UV-Strahlung auf ihrem Weg durch die Atmosphäre ist der Grund für die anders verlaufende vertikale Temperaturverteilung und damit der Schichtung der Atmosphäre.

Abbildung 2-2: Temperatur-Höhen-Profil der Atmosphäre
 aus [http://www.atmosphere.mpg.de/enid/Klima_kurz_gefasst/_Atmosphaere_2ky.html 1.7.2008]

Nach einem Absinken der Lufttemperatur von etwa 300 K in Bodennähe auf etwa 220 K in der Tropopause auf einer Höhe von 10-20 km (siehe Abbildung 2-2) ergibt sich durch die Absorption

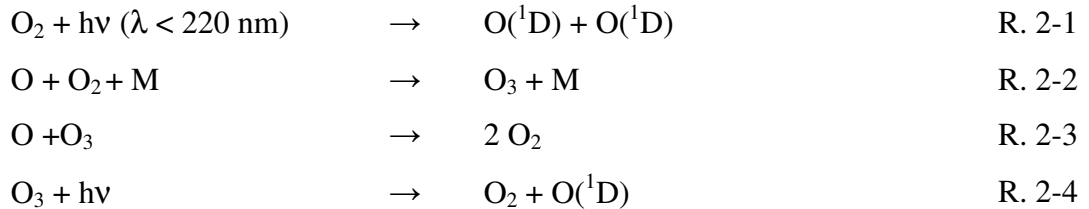
der UV-Strahlung im Wellenlängenbereich von 170-300 nm in der Stratosphäre und Stratopause eine erneute Erhöhung der Temperatur bis auf etwa 270 K in einer Höhe von 50 km. Mit der Tropopause existiert ein Bereich der Atmosphäre, in dem sich die Temperatur über mehrere Höhenkilometer nur minimal ändert. Dadurch wird der konvektive Stofftransport aus der Troposphäre in die höheren Atmosphärenschichten stark eingeschränkt. Dies ist der Grund dafür, dass in der Troposphäre gebildete Stoffe mit einer kurzen atmosphärischen Lebensdauer nicht in der Stratosphäre zu finden sind.

UV-Strahlung mit Wellenlängen < 170 nm werden in der äußeren Atmosphäre, der Thermosphäre absorbiert, es entsteht ein weiteres Temperaturmaximum von über 1000 K. Die hohe Temperatur entsteht, weil die einzigen Komponenten in einer Höhe von mehr als 100 km, Stickstoff und Sauerstoff, das UV-Licht zwar aufnehmen, aber nicht wieder abstrahlen können. Durch den niedrigen Druck ist der Energietransport nur über Wärmeleitung in tiefere Schichten der Atmosphäre möglich. Diese ist sehr langsam.

Viele in der Atmosphäre vorhandene Moleküle absorbieren sichtbares oder ultraviolettes Licht, wodurch sich über die in der jeweiligen Höhe existierenden Photonen einer minimalen Wellenlänge Aussagen über die vertikale Verteilung und die Lebensdauer der jeweiligen Spezies machen lassen. Hierbei ist der Einfluss der ebenfalls ablaufenden molekülchemischen Auf- und Abbaureaktionen mit einzubeziehen.

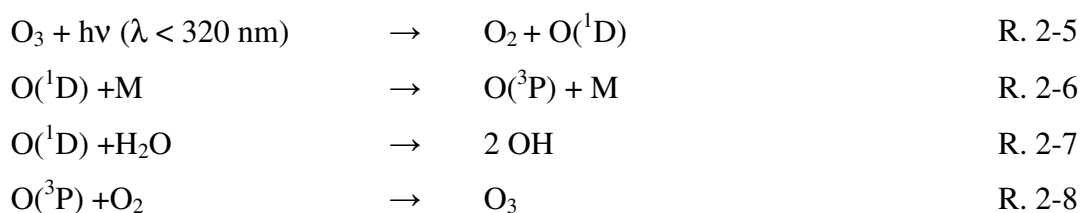
2.3. Chemische Reaktionszyklen in der Atmosphäre

Die für die Biosphäre wichtige Absorption großer Teile des UV-Anteils findet in der Stratosphäre statt und hat ihre Ursache in der Photochemie von Sauerstoff und Ozon [Wayne 2000].



Diese Reaktionen wurden zuerst von Chapman [Chapman 1930] beschrieben. Molekularer Sauerstoff kann durch UV-Licht in atomaren Sauerstoff gespalten werden. Dieser reagiert mit weiterem O_2 zu Ozon. Das Ozon wird durch erneute Absorption von Strahlung wieder in O_2 und O zerlegt. Netto ergeben sich stationäre Konzentrationen von O und O_3 , zwischen denen unter Absorption von ultravioletter Strahlung und Erzeugung von Wärme O , O_2 und O_3 ineinander umgewandelt werden.

Neben der Absorption von UV-Strahlung, die für die Biosphäre schädlich wäre, kommt dem atmosphärischen Ozon eine weitere wichtige Bedeutung zu. Aus dem bei der Ozon-Photolyse entstehenden Singulett-Sauerstoffatom wird zu einem kleinen Teil in Gegenwart von Wasserdampf das Hydroxyl-Radikal gebildet, wobei die Hauptreaktion des angeregten Sauerstoffatoms allerdings die Löschung und anschließende Rückreaktion zum Ozon ist.

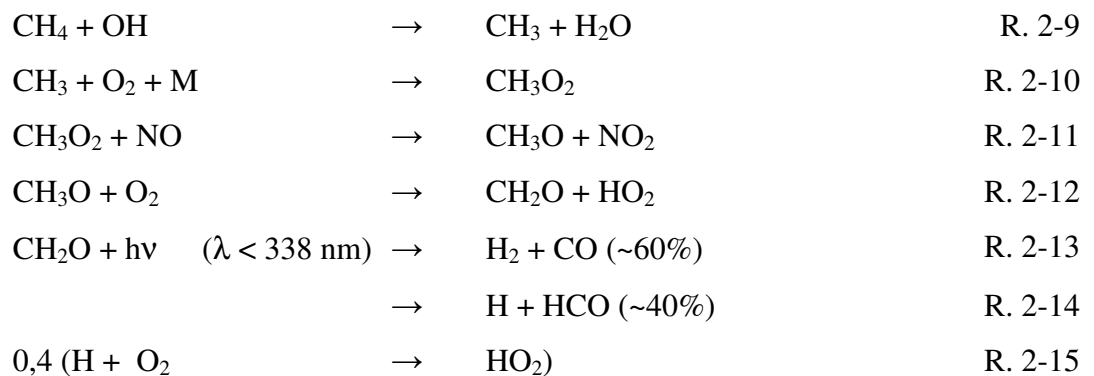


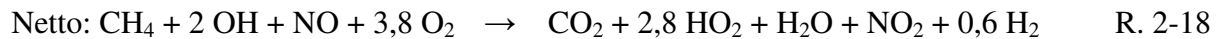
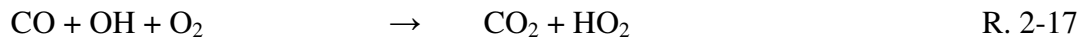
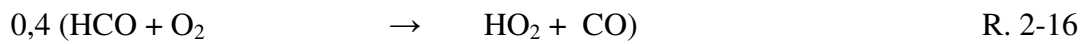
Aufgrund der benötigten Wellenlänge kann diese Reaktion auch in der Troposphäre ablaufen, wo der Wassergehalt hoch genug ist, um über die Folgereaktion signifikante Mengen an OH zu produzieren. Obwohl die Konzentration von OH in der Troposphäre mit etwa 10^6 Teilchen pro Kubikzentimeter (entspricht bei 1 bar einem Anteil von 0,04 parts per Trillion = ,ppt') sehr niedrig ist, spielt es eine herausragende Rolle in der Chemie der Atmosphäre. Das OH -Radikal ist in der Lage, mit fast allen organischen Molekülen in der Atmosphäre zu reagieren und mit seinem Angriff

die atmosphärische Oxidation zu den letztendlichen Produkten Wasser und Kohlendioxid einzuleiten. Durch die Schnelligkeit des Abbaus eines Moleküls durch das OH-Radikal ergibt sich – in Kombination mit den photochemischen Eigenschaften - die maximale Lebensdauer einer Spezies in der Atmosphäre.

Die Relevanz dieses Abbaus wurde in der Vergangenheit deutlich an der Rolle der vollhalogenierten Kohlenwasserstoffe (wie den FCKW), die anthropogen emittiert wurden und weder photochemisch mit der in der Troposphäre vorhandenen Strahlung noch mit OH reagieren. Dadurch ergeben sich für die FCKW sehr lange troposphärische Lebensdauern, die ausreichen, um durch die Tropopause in die Stratosphäre zu diffundieren. Erst in der Stratosphäre ist das Sonnenlicht kurzweilig genug, um die FCKW zu spalten. Signifikante Photolyseraten ergeben sich hierbei durch die Tatsache, dass die FCKW zufällig genau in einem Wellenlängenbereich (185-210 nm) hohe Absorptionsquerschnitte aufweisen, in dem weder O₂ noch O₃ besonders stark absorbieren. Die durch Photodissoziation erzeugten Chloratome können katalytisch Ozon abbauen. Obwohl inzwischen die anthropogenen Emissionen der FCKW fast auf Null reduziert wurden, kann aufgrund der langen Lebensdauern noch für mehrere Dekaden mit einer erniedrigten Ozonkonzentration insbesondere in den Polargebieten gerechnet werden.

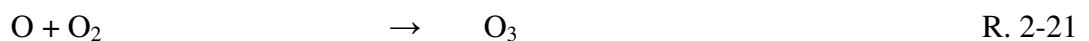
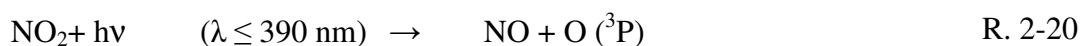
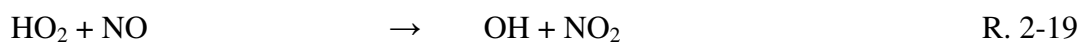
Als Beispiel für die oxidative „Reinigungswirkung“ des OH-Radikals in der Atmosphäre dient der Abbau von Methan, der am häufigsten vorkommenden organischen Substanz in der Atmosphäre. Nach dem initialen Angriff des OH-Radikals (R. 2-9) setzt sich das entstehende Methylradikal schnell mit Sauerstoff zum Methylperoxy-Radikal um (R. 2-10). Dieses reagiert in Gegenwart von NO_x zum Methoxy-Radikal und NO₂ (R. 2-11). Das Methoxy-Radikal kann wiederum mit Sauerstoff zu Formaldehyd und HO₂ reagieren (R. 2-12). Formaldehyd wird photolytisch zersetzt. Es sind zwei Produktpaare möglich, die entweder beides Radikale oder stabile Moleküle sind. Es entsteht dabei direkt (R. 2-13) oder indirekt über R. 2-14 und R. 2-16 Kohlenmonoxid. Das Kohlenmonoxid kann durch einen weiteren Angriff von OH zum vollständig oxidierten CO₂ umgesetzt werden (R. 2-17).



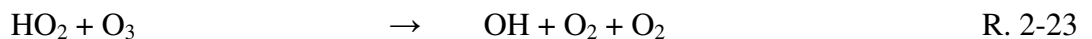
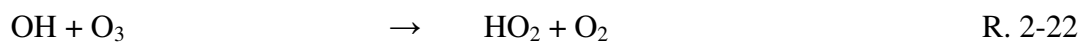


Damit erscheint der Methanabbau als OH-Senke zu wirken. Es entsteht aber als Produkt das HO₂-Radikal. Dieses kann wiederum in OH umgewandelt werden über R. 2-19.

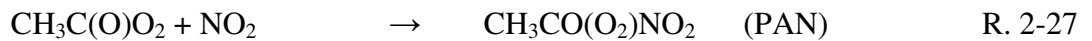
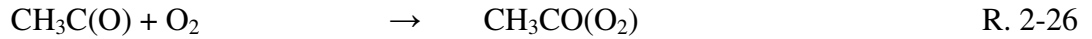
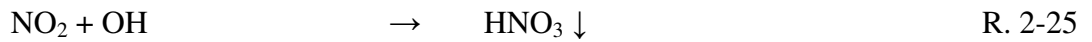
Das dabei - und auch in R. 2-11 - entstehende NO₂ ist photolytisch instabil und kann im Sonnenlicht leicht aufgespalten werden (R. 2-20) und bildet das NO zurück. Der entstehende atomare Sauerstoff wird schnell in Ozon umgewandelt (R. 2-21). Somit kann durch den katalytischen Kreislauf von NO und NO₂, angetrieben durch das Sonnenlicht, immer wieder neues OH aus HO₂ hergestellt werden, wobei ebenfalls Ozon entsteht.



Somit führt in der mit Stickoxiden verunreinigten Troposphäre der Abbau von Methan und analog auch von allen anderen organischen Verunreinigungen über die HO_x-Bildung zur Produktion von Ozon, während in NO_x-armen Regionen der Troposphäre und in der Stratosphäre, wie in den folgenden Reaktionen gezeigt, durch HO_x Ozon abgebaut wird [Cohen 1994, Wennberg 1994].



Wie in dem gezeigten Beispiel des oxidativen Methanabbaus deutlich wird, spielen die Stickoxide in der Troposphäre eine wichtige Rolle. Wichtiger als ihr Anteil bei der Oxidation organischer Spurengase ist hierbei ihre katalysierende Wirkung bei der troposphärischen Ozonbildung und ihr Einfluss auf die OH-Konzentration. Die Lebensdauer von NO_x liegt bei lediglich 1-2 Tagen, es wird durch R. 2-25 abgebaut. Die entstehende Salpetersäure bzw. NO₃⁻ wird trocken oder nass aus der Troposphäre entfernt.



Das beim Abbau oxidierter organischer Spurengase entstehende Acetylperoxy-Radikal kann aber mit NO_2 zu Peroxyacetylnitrat (PAN) reagieren. Damit stellt es ebenfalls eine NO_x -Senke dar. Die Verbindung PAN ist bei tiefen Temperaturen stabil und damit ein Reservoir für NO_x . So kann PAN über größere Strecken transportiert werden und bei Erwärmung dann das NO_x wieder freisetzen.

2.4. Bedeutung des Acetons für die Atmosphärenchemie

Aceton ist ein wichtiger Vertreter der in der Atmosphäre vorkommenden oxidierten flüchtigen Kohlenwasserstoffe (OVOC). Eine Übersicht der bekannten Quellen und Senken von Aceton befindet sich in Tabelle 2-3.

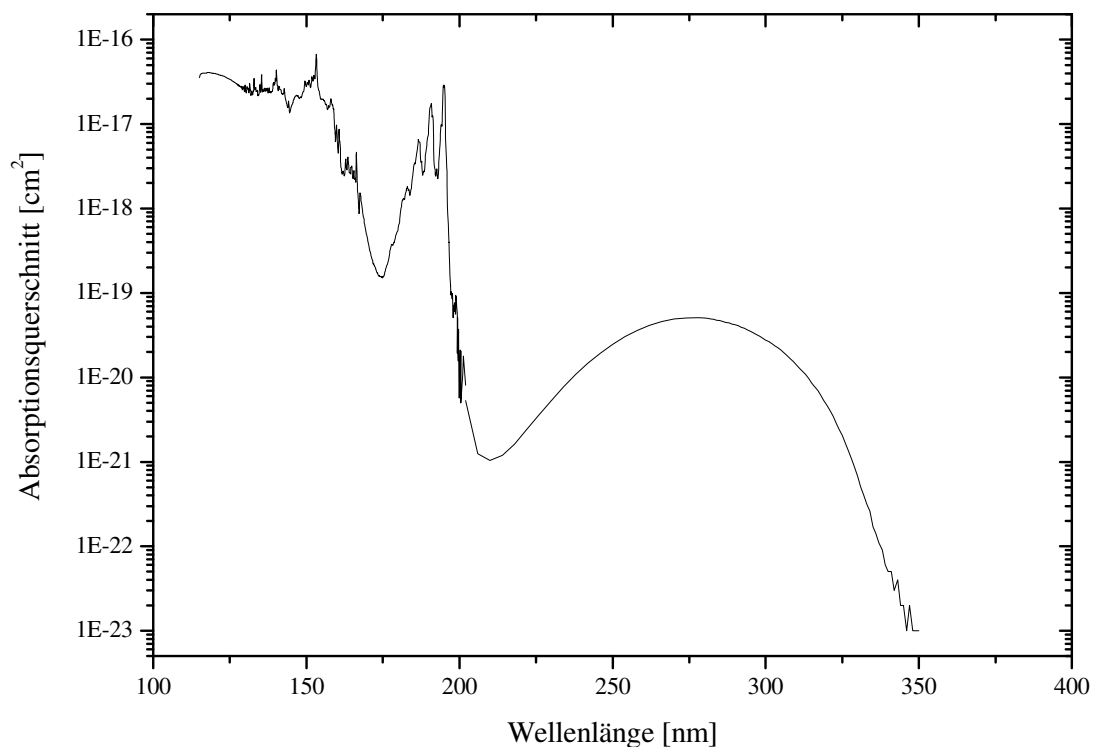


Abbildung 2-3: UV-Absorptionsspektrum von gasförmigem Aceton [Martinez et al. 1992, Nobre et al. 2008]

Zu den primären Quellen gehören hauptsächlich die biogenen Emissionen durch Pflanzen und Waldbrände und nur zu einem kleinen Teil anthropogene Emissionen. Die sekundären Quellen bestehen in der troposphärischen Oxidation kurzkettiger Kohlenwasserstoffe wie Propan, Isobutan, Isopentan und Isopren. Die Gesamtquellstärke für Aceton wird auf 95 Tg/y^{-1} geschätzt [Jacob et al. 2002, Singh et al. 2004].

Der Abbau von Aceton geschieht nach Modellrechnungen etwa zur Hälfte durch Photolyse mittels UV-Strahlung, und jeweils etwa zu einem Viertel durch Oxidation mit OH und trockenem Niederschlag [Jakob 2002]. In Bodennähe ist die OH-Oxidation schneller als die Photolyse, in der oberen Troposphäre kehrt sich dieses Verhältnis zugunsten der Photolyse um. Anhand des Absorptionsspektrums ist ersichtlich, dass Aceton bereits in der Troposphäre durch Photolyse abgebaut werden kann, da auch im Bereich der UV-Strahlung, die nicht durch die Ozonschicht absorbiert wird ($>290 \text{ nm}$), eine schwache Absorptionsbande vorhanden ist. Die starke Absorptionsbande unterhalb von 200 nm spielt in der Atmosphäre keine Rolle, da das Aceton bereits abgebaut ist, bevor es eine Höhe erreichen kann, in der diese Wellenlängen vorhanden sind.

Tabelle 2-3: Quellen [Singh 2004] und Senken [Jakob 2002] des troposphärischen Acetons

Acetonquellen	Stärke [Tg/Jahr]
primär anthropogen	2 ± 1
primär biogen	50 ± 25
Kohlenwasserstoffoxidation	28 ± 8
Biomasse Verwesung	6 ± 2
Biomasse Verbrennung	9 ± 2
Ozean	0
Summe	95 ± 53
Acetonsenken	Stärke [Tg/Jahr]
Oxidation durch OH	27
Photolyse	46
trockener Niederschlag	23
Summe	96

Der globale mittlere Volumenanteil von troposphärischem Aceton liegt bei circa $0,7 \text{ ppb}$. Durch die relative kurze mittlere globale Lebenszeit von etwa 16 Tagen kommt es zu lokalen Volumenanteilen von $0,3 \text{ ppb}$ bis $2,3 \text{ ppb}$, in städtischen und industriellen Gebieten auch darüber [Singh 1994/2004].

Die Bedeutung des Acetons für die Chemie der Atmosphäre kann zum einen anhand der beim Abbau entstehenden sowie der beim Abbau verbrauchten Spezies beurteilt werden.

Es kommt bei der Absorption eines Photons mit ausreichender Energie zum Zerfall des elektronisch angeregten Acetons in Acetyl und Methyl. Dieser Reaktionstyp einer C-C-Bindungsspaltung in α -Position zur Carbonylgruppe wird Norrish-I-Reaktion genannt [Norrish 1937].



Abbildung 2-4: Primärer Zerfall in der Photolyse des Acetons

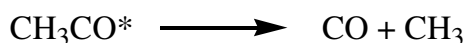
Die Reaktionsenthalpie dieser Fragmentierung, zu berechnen aus den in Tabelle 2-4 angegebenen Bildungsenthalpien, beträgt 349 kJ/mol, was einer Wellenlänge von 342 nm entspricht. Da auf der dissoziativen Tripletthyperfläche eine Energiebarriere vorhanden ist [Haas 2004], muss eine Energie von etwa 399 kJ/mol (entspricht 300 nm) aufgewendet werden, um die primäre Acetondissoziation bei Raumtemperatur durchzuführen. Die nach der Bindungsspaltung verbleibende Überschussenergie verteilt sich auf die Translations- und Vibrationsfreiheitsgrade der Produkte (siehe Abbildung 2-7 in Kapitel 2.5).

Tabelle 2-4: Bildungsenthalpien der bei der Photolyse einfacher, aliphatischer Ketone beteiligten Produkte und Edukte

Edukt bzw. Produkt	Bildungsenthalpie ΔH_f (298K) [kJ/mol]	Literaturzitat
2-Propanon (Aceton)	-217	[a]
2-Butanon (Methylethylketon)	-238	[b]
3-Pentanon (Diethylketon)	-258	[b]
Acetyl	-15	[a]
Propionyl	-41	[a]
Methyl	147	[a]
Ethyl	119	[a]
CO	111	[a]

[a] = [Viskolcz 2000], [b] = [Ibrahim 1990]

Ist die Schwingungsanregung des Acetyl-Radikals genügend hoch, zerfällt es spontan weiter in CO und Methyl.



R. 2-28

Da die Schwingungsenergie des Acetyl-Radikals über Kollisionen auch durch die Temperatur des Badgases beeinflusst wird, ergeben sich in Photolyseexperimenten bei höherer Temperatur auch höhere CO-Quantenausbeuten.

Ist die Schwingungsanregung des bei der Aceton-Photolyse entstandenen Acetyl-Radikals nicht hoch genug für den Zerfall, kann wie in R. 2-29 beschrieben, die Reaktion mit Sauerstoff zum Acetylperoxy-Radikal ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$) erfolgen. Dieses kann mit NO oder einem weiteren Peroxy-Radikal unter Bildung von molekularem Sauerstoff ein Acetyloxy-Radikal ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$) bilden, welches instabil ist und zu Methyl und CO_2 zerfällt.



Unter der Annahme, dass keine weiteren Prozesse zur Bildung von CO und CO_2 führen, kann folgende Bilanz aufgestellt werden:

$$\varphi(\text{CO}) + \varphi(\text{CO}_2) = \varphi(\text{CH}_3\text{CO})$$

Mit der Annahme, dass die Gesamtquantenausbeute des Acetons gleich der des Acetyl-Radikals ist, sind die Quantenausbeuten von CO und CO_2 ein Maß für die Photolyse des Acetons insgesamt.

Das heißt auch, dass durch die Messung der Produktquantenausbeuten von CO und CO_2 die Produktquantenausbeute des bei der Aceton-Photolyse entstehenden Acetyls indirekt bestimmt werden kann. Da der einzige Konkurrenzkanal zur Bildung des Acetyl-Radikals die Löschung des elektronisch angeregten Acetons ist, ergibt sich dadurch ebenfalls die Primärquantenausbeute des Acetonzerfalls. Das beim Zerfall des Acetons und des Acetyl-Radikal freiwerdende Methyl-Radikal ist der Startpunkt einer umfangreichen Sekundärchemie (siehe Abbildung 2-5). Das Methyl-Radikal wird schnell mit Sauerstoff zum Peroxy-Radikal umgesetzt, welches mit NO oder einem weiteren Peroxy-Radikal zum Methoxy-Radikal reagiert. Dieses besitzt verschiedene Reaktionsmöglichkeiten, so wird mit Sauerstoff HO_2 sowie Formaldehyd und mit NO_x Methylnitrit gebildet. Weitere Reaktionen des Methoxy-Radikals mit sich selbst, Methylperoxy-Radikal oder Formaldehyd können Methanol, das Methylhydroperoxy-Radikal und das Formyl-Radikal bilden. Aufgrund der niedrigen Eduktkonzentrationen sind diese Reaktionen in der Atmosphäre unwichtig,

in einem NO_x -freien Laborreaktor müssen sie aber beachtet werden. Das Formyl-Radikal liefert mit Sauerstoff Kohlenmonoxid. Die Menge des über den Methylzweig gebildeten CO wird in Kapitel 5 über ein kinetisches Modell abgeschätzt, und damit die Validität der oben aufgestellten Bilanz überprüft.

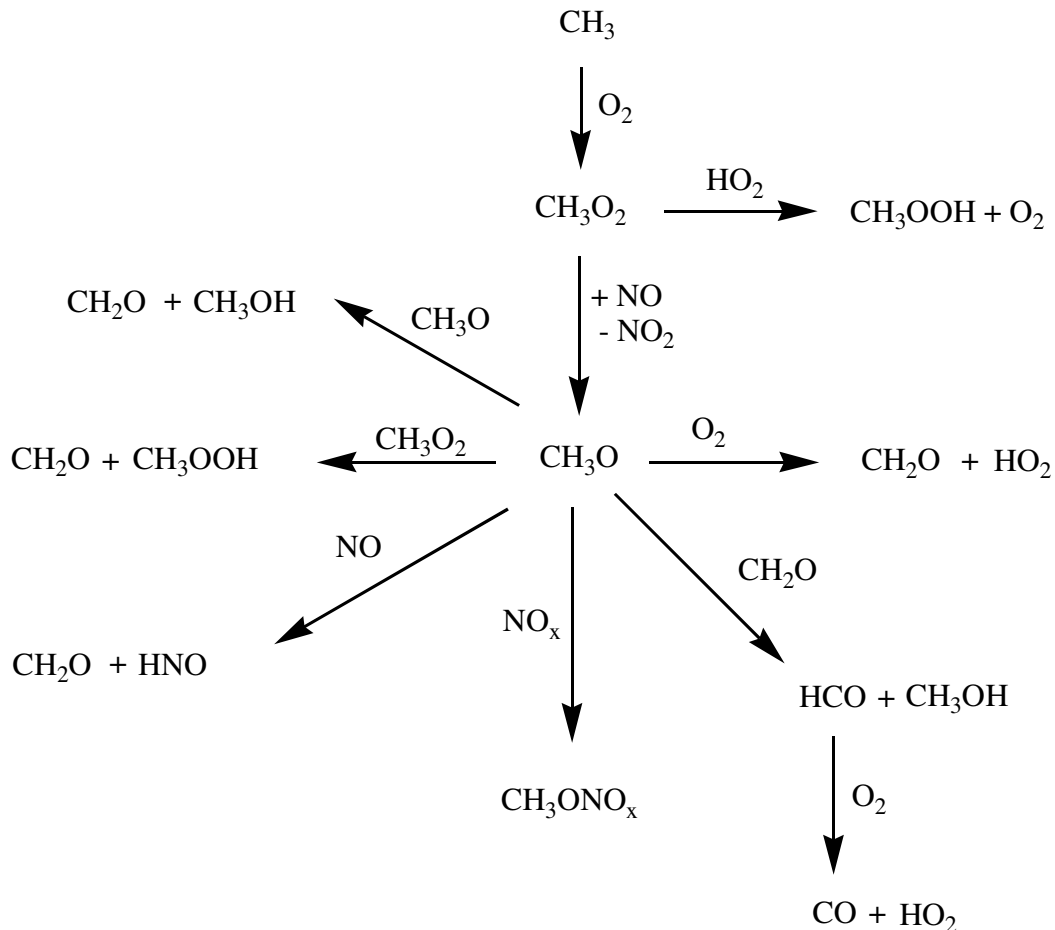


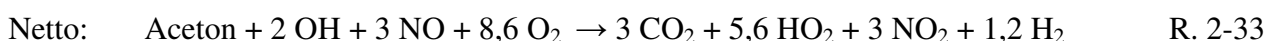
Abbildung 2-5: Troposphärische Sekundärchemie des Methyl-Zweigs bei der Aceton-Photolyse

Der Anteil des zum Acetonabbau verbrauchten OH ist global gesehen aufgrund der geringen Konzentration des Acetons zu vernachlässigen. Auch die bei der Reaktion entstehenden stabilen Endprodukte CO und CO_2 haben andere Quellen, die weitaus größere Stärken besitzen, sodass der Anteil des Acetons hier ebenfalls zu vernachlässigen ist.

Wenn allerdings die Betrachtung auf kleinere Teile der Atmosphäre fokussiert wird, sind sehr wohl Messungen gemacht worden, die ohne Miteinbeziehung von Aceton nicht erklärt werden konnten. Hierzu gehört die Konzentration von HO_x in der oberen Troposphäre. Die Wasserkonzentration ist in dieser Höhe so gering, dass die vorhandenen HO_x -Konzentrationen nicht allein durch die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Wasser erklärt werden kann. Hier kann die Photolyse von Aceton und anderen oxidierten Kohlenwasserstoffen oder Methylhydroperoxyd die Hauptquelle

von HO_x sein [Wennberg, et al. 1998]. Dabei erfolgt die HO_x-Produktion aus dem bei der Photolyse entstehenden Methylradikal, wie beim Methanabbau bereits gezeigt.

Die Photolyse von Aceton in Bereichen der Atmosphäre, in denen durch den Flugverkehr die NO_x-Konzentration stark erhöht ist, führt verstärkt zur Ozon- und HO_x-Produktion. Hierbei ergibt sich nach der Dissoziation die Bildung eines ersten Methyl-Radikals (R. 2-30) und aus dem Acetyl-Radikal nach Umsetzung mit Sauerstoff und Stickstoffmonoxid (R. 2-31) ein zweites Methyl-Radikal sowie CO₂. Hierbei wird der spontane Zerfall des angeregten Acetyl-Radikals zu CO nicht berücksichtigt. Die Bilanz des atmosphärischen Abbaus von CH₃ wurde in den Reaktionen R. 2-10 bis R. 2-18 bereits berechnet. Es ergibt sich für die Oxidation eines Acetonmoleküls folgende Bilanz:



d.h. pro photolysiertem Molekül Aceton entstehen 3,6 Moleküle HO_x und über die NO₂-Photolyse 3 Moleküle O₃ [Brühl et al. 2000].

Bei der Aceton-Photolyse entsteht das Acetylperoxy-Radikal. Dieses kann mit NO₂ zur NO_x-Reservoirverbindung Peroxyacetylnitrat (PAN) reagieren. Damit trägt der Acetonabbau zum Transport von Stickoxiden aus stärker verschmutzten Regionen in die abgelegenen Teile der Atmosphäre bei und erhöht dort den NO_x-Hintergrund.

2.5. Photophysik des Acetons

Die Photoreaktionen des Acetons sind ausführlich erforscht [Haas 2004]. Als das einfachste Keton dient es als Modellverbindung für eine Vielzahl anderer aliphatischer und aromatischer Ketone. Doch erst seit einigen Jahren ist der genaue Mechanismus des Zerfalls von Aceton widerspruchsfrei geklärt. Unzweifelhaft war bis in die 90er Jahre nur der erste Schritt. Bei Absorption eines Photons im Wellenlängenbereich von 220-340 nm erfolgt die elektronische Anregung vom Singulett-Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 . Dieser $n \rightarrow \pi^*$ Übergang ist symmetrieverboten; daher findet nur eine schwache und sehr breite Absorption statt.

Aus dem angeregten Singulett-Zustand heraus können theoretisch vier Prozesse stattfinden. Dies sind die Fluoreszenz zurück in den Grundzustand, „Internal Conversion“ (IC) in einen schwingungsangeregten Grundzustand, „Intersystem Crossing“ (ISC) in einen energetisch nahe liegenden Triplett-Zustand oder der Zerfall in Produktfragmente. In Abbildung 2-6 werden die Energieniveaus in einem Jablonski-Schema skizziert.

Der direkte Zerfall aus dem S_1 -Zustand ist nicht möglich, da die Anregung in ein π^* -Orbital nur zur Aufweitung der CO-Doppelbindung und demnach einer Bildung eines energetisch sehr hochliegenden Alkoxybiradikals $(CH_3)_2\dot{C}-\dot{O}$ führen würde. Somit ist S_1 nicht dissoziativ.

Eine Fluoreszenz ist zu beobachten [Koch et al. 2004]. Sie ist zwar ausreichend, um beispielsweise Aceton mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) empfindlich nachweisen zu können, die Fluoreszenzquantenausbeute ist aber deutlich kleiner als 1%.

Phosphoreszenz ist ebenfalls nachweisbar [Rebbert et al. 1965]. Dies beweist, zusammen mit einer nachweisbaren Triplett-Triplett-Absorption [Porter 1958], das Vorhandensein eines Triplett-Zustandes im Zuge des Acetonzerfalls. Dies deutet darauf hin, dass der Anregung nach S_1 ein ISC nach T_1 folgt, aus dem heraus der Zerfall stattfindet. Der Einsatz von Triplett-Löschern wie HBr zeigte allerdings, dass nur ein Teil des angeregten Acetons gelöscht werden konnte [Larson 1966]. Dies wurde fälschlicherweise dadurch erklärt, dass auch aus dem S_1 -Zustand heraus ein gewisser Anteil des Acetons zerfällt.

Klärung erfolgte durch Experimente in Molekularstrahlexperimenten unter kollisionsfreien Bedingungen. Es zeigt sich, dass die Lebensdauer des S_1 -Zustandes sehr stark von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes abhängt. So zeigt sich bei einer Absorption in das Minimum des S_1 -Zustandes hinein (Absorptionswellenlänge ~ 330 nm) eine Fluoreszenzlebensdauer von etwa 1 μ s, während bei einer Absorption mit einer Überschussenergie von ca. 80 kJ/mol

(Absorptionswellenlänge ~ 266 nm) die Fluoreszenzlebensdauer bei ca. 150 fs liegt [Haas 2004]. Damit ist das ISC im Wellenlängenbereich von ≤ 266 nm schneller als die kollisionsinduzierten Thermalisierung, während bei größeren Wellenlängen die Löschung insbesondere bei hohem Druck konkurriert. Dies wird in Abbildung 2-6 durch die unterschiedlich dicken roten Pfeile dargestellt, die die Geschwindigkeit des ISC versinnbildlichen.

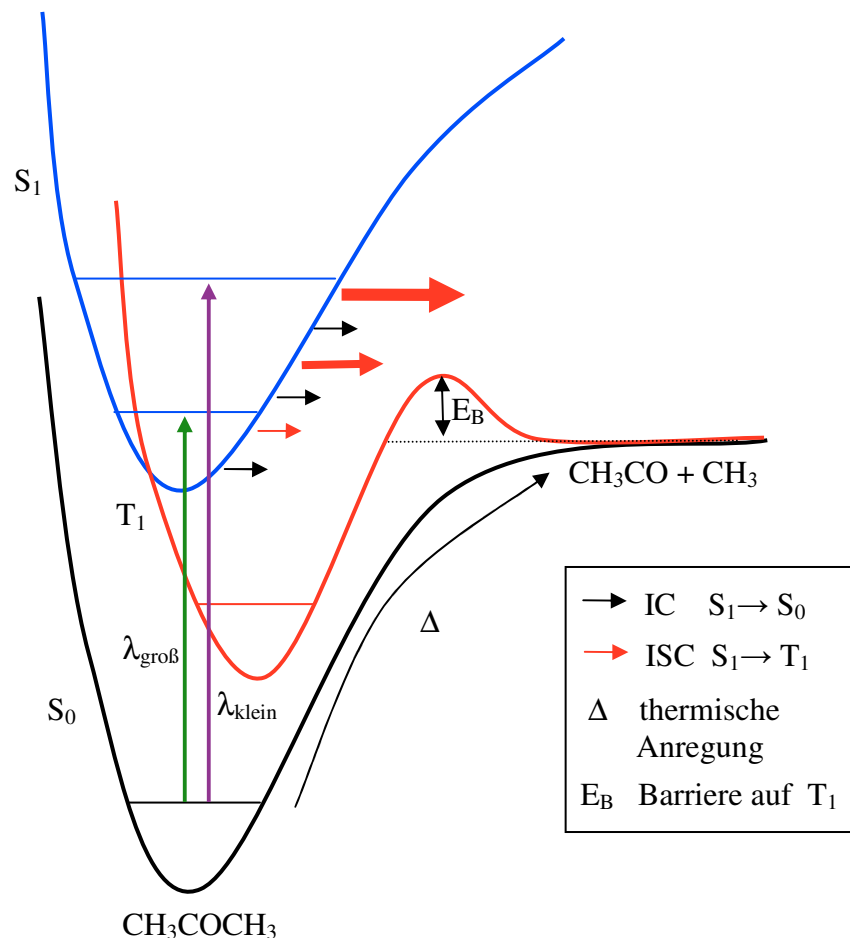


Abbildung 2-6: Jablonski-Termschema zur Spaltung von Aceton [Haas 2004]

Eine weitere wichtige Frage ist, ob Aceton bei genügend hoher Energiezufuhr in einem konzertierten Prozess direkt in drei Fragmente zerfallen kann, oder ob in einem sequentiellen Prozess erst Methyl und Acetyl entstehen, wobei letzteres bei genügend hoher interner Energie zu CO und einem weiteren Methyl zerfällt.

Diese Frage wird von quantendynamischen Modellen [Liu et al. 2000] eindeutig zugunsten des sequentiellen Prozesses beantwortet. In Experimenten mit sehr hoher Zeitauflösung („Femtochemie“) wurde ebenfalls gezeigt, dass die Fragmentierung in mehreren Schritten abläuft [Kim et al. 1995].

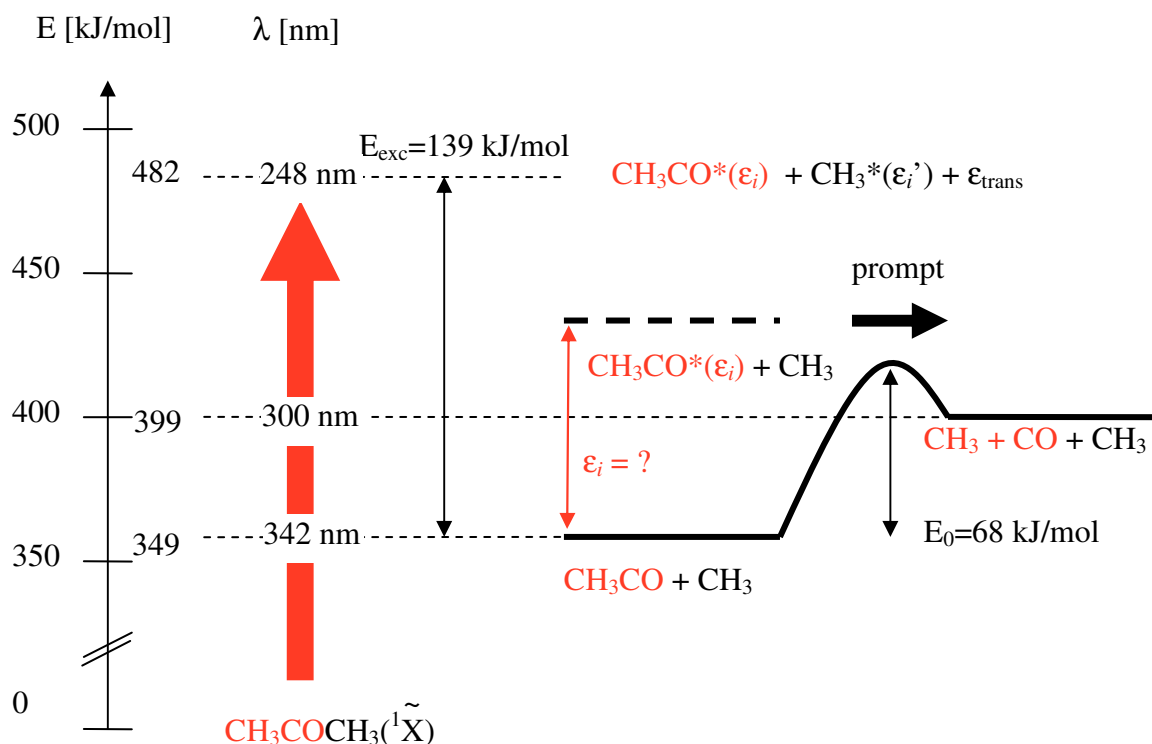


Abbildung 2-7: Energieverhältnisse bei der Photolyse von Aceton nach [Somnitz 2005]

Die Energiebilanz der Aceton-Photolyse lässt sich in folgender Gleichung zusammenfassen:

$$E_{\text{hv}} + E_{\text{int}}(\text{Ac}) - \text{BDE}(\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3) = E_{\text{exc}} = E_{\text{int}}(\text{CH}_3\text{CO}) + E_{\text{int}}(\text{CH}_3) + E_{\text{rel.transl.}}$$

Hierbei repräsentiert E_{hv} die Energie des Photons, $E_{\text{int}}(\text{Ac})$ die interne Energie des Acetons bei der Photolysetemperatur, BDE ist die Bindungsdissoziationsenergie der C-C-Bindung im Aceton, $E_{\text{int}}(\text{CH}_3\text{CO})$ die interne Anregung im Acetyl-Radikal, $E_{\text{int}}(\text{CH}_3)$ die interne Anregung des Methylradikals und $E_{\text{rel.transl.}}$ die relative Translationsenergie der Photofragmente. Die linke Seite der Gleichung stellt die nach der Photolyse verfügbare Energie dar, die dann auf die drei Terme der rechten Seite verteilt wird. Da Photofragmente meist mit einer breiten Energieverteilung entstehen, können $E_{\text{int}}(\text{CH}_3)$ und $E_{\text{rel.transl.}}$ jeglichen Wert bis nahe Null annehmen. Ist dies der Fall, entstehen hoch angeregte Acetyl-Radikale. Ist diese interne Anregung höher als die Dissoziationsbarriere von 68 kJ/mol, zerfallen die Acetyl-Radikale nach R. 2-28 zu Methyl und Kohlenmonoxid.

Bei einer Photolyse bei 248 nm ergibt sich ein $E_{\text{hv}} = 482$ kJ/mol. Mit $D_0 = 349$ kJ/mol und $E_{\text{int}} = 6$ kJ/mol [North 1995] verbleiben als Überschussenergie $E_{\text{exc}} = 139$ kJ/mol. Die Translationsenergie der Photofragmente beläuft sich laut [North 1995] auf 45% der Überschussenergie, dies sind 63 kJ/mol. Somit verteilt sich eine interne Anregung von insgesamt 76 kJ/mol auf beide Fragmente. Ist

der größere Teil dieser Energie im Acetyl-Radikal, hat es genügend Energie, um die Dissoziationsbarriere zu überwinden und zu zerfallen.

Der Vergleich der thermochemischen Daten (berechnet aus Tabelle 2-4) der Fragmentierungsreaktionen von Aceton, MEK und DEK zeigt zum einen, dass mit wachsender Länge der Alkylketten die Reaktionsenthalpien der Fragmentierung D_0 kleiner werden und zum anderen, dass die Bildung des Acetylradikals gegenüber dem Propionyl-Radikal bei der Fragmentierung des MEK leicht bevorzugt ist. Die Barriere auf der Hyperfläche der Dissoziation des Propionyl-Radikals liegt ähnlich hoch, wie die des Acetyl-Radikals und beträgt nach [McCunn 2004] etwa 68 kJ/mol.

Ein Vergleich der sich bei Photolysewellenlängen von 248 nm und 280 nm ergebenden Überschussenergien zeigt, dass bei 280 nm nach Abzug der Translationsenergie nicht mehr genügend interne Anregungsenergie im Acetyl- bzw. Propionyl-Radikal ist, um noch eine Dissoziation zu ermöglichen.

Tabelle 2-5: Bindungsdissoziationsenthalpien und Überschussenergien von Aceton, MEK und DEK bei den Photolysewellenlängen 248 nm und 280 nm

Reaktion	BDE [kJ/mol]	$E_{\text{exc}}(248 \text{ nm})$ [kJ/mol]	$E_{\text{exc}}(280 \text{ nm})$ [kJ/mol]	
$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$	349	139	83	R. 2-34
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5$	343	145	89	R. 2-35
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CO} + \text{CH}_3$	345	143	87	R. 2-36
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5$	337	151	95	R. 2-37

2.6. Photochemie von Methylethylketon (MEK) und Diethylketon (DEK)

Methylethylketon ist das nächsthöhere Homologe (siehe Abbildung 2-8) des Acetons in der Reihe der aliphatischen Ketone. Seine mittlere troposphärische Konzentration beträgt etwa 1/10 des Acetons und liegt bei ca. 60 ppt. Es wird hauptsächlich primär biogen emittiert und entsteht in kleineren Anteilen auch durch Biomasse-Verbrennung und den oxidativen Abbau von n-Butan. Die Gesamtquellstärke beträgt ungefähr 11 Tg/Jahr [Singh 2004] mit einer mittleren Lebensdauer von 7 Tagen. Der Abbau erfolgt analog zum Aceton in der unteren Troposphäre durch OH-induzierte Oxidation, in der oberen Troposphäre durch Photolyse.

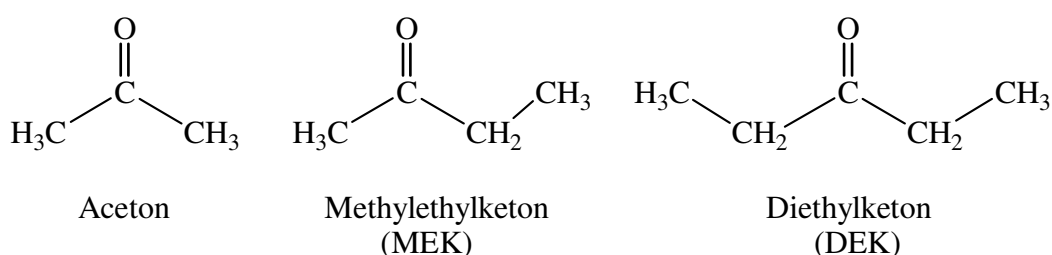


Abbildung 2-8: Strukturen der drei aliphatischen Ketone Aceton, MEK und DEK

Da MEK ein unsymmetrisches Keton ist, kann das elektronisch angeregte Keton in einer dem Aceton analogen Reaktion zu zwei verschiedenen Acyl-Radikalen zerfallen (Abbildung 2-9 Kanäle a und b). Hierbei ist thermodynamisch die Bildung des Acetylradikals gegenüber dem Propionyl-Radikal etwas günstiger [IUPAC 2005]. Dies wurde durch Messungen bestätigt [Romero 2005] und [Raber 1995]. Letztere ermittelten in einer Breitbandphotolyse (275-380 nm) über die Sekundärprodukte einen Anteil des Kanals a von 80-90%. Bestätigt wird dies durch druckabhängige Messungen der Methylquantenausbeuten bei 248 nm durch [Khamaganov 2007], die einen Hochdruckgrenzwert von etwa 0,2 gemessen haben und dies dem bei 248 nm nicht von Kollisionsdesaktivierung abhängigen Kanal b zuschreiben.

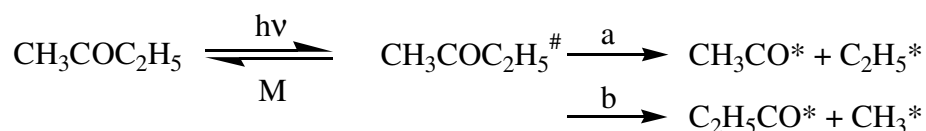


Abbildung 2-9: Reaktionskanäle bei der MEK-Photolyse

Wie in Abbildung 2-10 zu sehen ist, sind sich die Absorptionsspektren der drei Ketone im Bereich der langwelligen UV-Bande sehr ähnlich. Die Lage des $n \rightarrow \pi^*$ Übergang liegt bei allen

aliphatischen Ketonen im Bereich von ca. 200 nm bis ca. 340 nm mit einem Maximum bei etwa 280 nm.

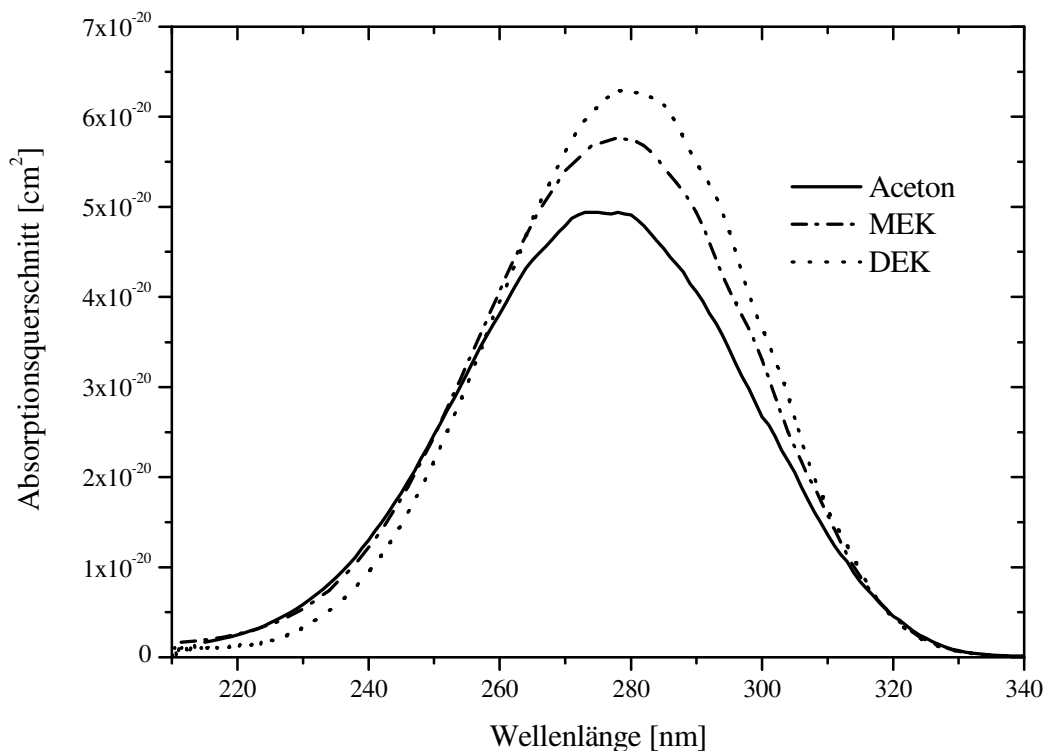


Abbildung 2-10: UV-Absorptionsspektren im Bereich der langwelligen UV-Bande der drei aliphatischen Ketone Aceton [Horowitz 1991], MEK [Martinez et. al. 1992] und DEK [Gierczak et. al. 1998]

Über Diethylketon als organisches Spurengas ist wenig bekannt. Seine mittlere troposphärische Konzentration liegt deutlich unter der des MEK. Es entsteht bei atmosphärischer Oxidation von n-Pentan [Romero 2005] und wird als Lösungsmittel durch die chemische Industrie auch anthropogen primär emittiert. Seine atmosphärische Lebensdauer gegen OH und Photolyse wird von denselben Autoren um etwa einen Faktor 4 niedriger, verglichen mit Aceton, berechnet. Über seinen Photolysemechanismus existieren weniger Untersuchungen als bei Aceton oder MEK, DEK reagiert aber in Analogie zu diesen nach $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption ebenfalls mit einer Spaltung der α -C-C-Bindungen zu Propionyl und Ethyl [Li 1997]. Das Propionyl-Radikal verhält sich weiterhin wie ein Acetyl-Radikal und kann bei genügend hoher Schwingungsanregung zu CO und einem weiteren Ethylradikal zerfallen. Ebenfalls erfolgt bei Thermalisierung die Bildung eines Propionylperoxy-Radikals, das über ein Propionyloxy-Radikal [Bencsura 2001] zum Ethyl-Radikal und CO_2 zerfällt.

3. Messmethode

Nach einer Erklärung der allgemeinen Messmethode, der praktischen Durchführung einer Messung und der Berechnung der Quantenausbeuten einschließlich der Fehlerberechnung werden die wichtigsten Komponenten der Apparatur im Detail beschrieben.

3.1. Apparatur und Messprinzip

Die Hauptkomponenten der Apparatur sind neben dem Gasdosiersystem die UV-Laserphotolyse, die IR-Diodenlaseroptik und die Mess- und Steuerelektronik mit Analogverstärkern, Lock-In-Verstärkern, PI-Regler und Mess-PC. Diese Komponenten werden in den folgenden Unterkapiteln 3.2 bis 3.12 detailliert beschrieben. Eine Skizze der verwendeten Apparatur ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Hierbei sind die Elektronikbestandteile in einem Blockschaltbild dargestellt, so dass die Abhängigkeiten der verschiedenen Steuergeräte voneinander sichtbar werden.

Für die Steuerung der UV-Laserphotolyse läuft auf dem Mess-PC eine im Arbeitskreis selbstgeschriebene Software, die den Photolyse-Excimer-Laser auslöst, indem die gewünschte Zahl der Trigger-Impulse über die ADDA-Karte an den Eingang für die externe Steuerung des Lasers geschickt wird. Hinter der Photolysezelle befindet sich ein pyrolytischer Energiemesskopf, der die ankommende Strahlung in einen zur Intensität proportionalen Spannungspuls umsetzt. Dieser Spannungspuls wird analog verstärkt und dann aus einem Spitzenwertspeicher durch den PC ausgelesen. Anhand des werksseitig vorgegebenen Umrechnungsfaktors kann das Signal des kalibrierten Messkopfes direkt in eine Energiemenge des Laserpulses umgerechnet werden, aus der sich die Zahl der Photonen ergibt.

Die Bestimmung der Konzentration des bei der Photolyse erzeugten Produkts CO oder CO₂ erfolgt über die Messung einer Rotationslinie im Produkt-IR-Spektrum. Als IR-Quelle dient ein mit flüssigem Stickstoff auf ca. 80 K gekühlter Bleisalz-Diodenlaser, der eine sehr schmalbandige Emission besitzt. Die Wellenlänge, mit der der Diodenlaser strahlt, wird über die Temperatur der Diode eingestellt, wobei eine Heizung der Diodenhalterung für die grobe Abstimmung eingesetzt wird, während die Feinabstimmung mittels des Diodenstroms geschieht, welcher ebenfalls die Diodentemperatur beeinflusst. Die Veränderung der Wellenlänge über die Heizung geschieht relativ träge, während die Wellenlänge auf Veränderungen des Diodenstroms so schnell reagiert, dass es möglich ist, diese in einer Dreiecksrampe mit 10 KHz zu modulieren.

Der IR-Laser wird durch die Nachweiszelle und dann auf einen, ebenfalls mit flüssigem Stickstoff gekühlten, Photodetektor geleitet. Das Detektorsignal wird analog verstärkt und dann in einen Lock-In-Verstärker geleitet. Dessen Oszillator liefert das 10 kHz-Signal für die Modulation des IR-

Lasers, daher kann selektiv das Absorptionssignal verstärkt werden. Der Lock-In-Verstärker läuft selbst mit 20 kHz und bildet somit elektronisch die zweite Ableitung des Absorptionssignals. Da das Wellenlängenintervall der Diodenlasermodulation deutlich kleiner ist als die Breite der gemessenen Absorptionsbande, liegt am Ausgang des Lock-In-Verstärkers als konstantes Spannungssignal die zweite Ableitung des Absorptionssignals eines Punktes der zu messenden Absorptionsbande an. Um ein komplettes Spektrum der Absorptionsbande aufnehmen zu können, muss parallel zur 10 kHz-Modulation die Wellenlänge des Lasers über die Bande bewegt werden. Dies erfolgt unter Zuhilfenahme eines Fabry-Perot-Interferometers (FPI) und eines PI-Reglers. Dazu wird neben dem Strahl durch die Nachweiszelle ein zweiter Teilstrahl durch das FPI auf einen weiteren Photodetektor geschickt. Das Interferometer erzeugt ein Interferenzmuster, welches nach Durchgang durch einen weiteren, bei 10 KHz laufenden Lock-In-Verstärker zum einen dazu dient, mit einem PI-Regler die Wellenlänge konstant zu halten. Wird nun eine im FPI integrierte Brewsterplatte von der Software des Mess-PCs langsam gedreht, wandert das FPI-Interferenzmuster. Der PI-Regler regelt nach und verschiebt die Wellenlänge solange, bis die Brewsterplatte wieder anhält. Mit diesem Mechanismus kann innerhalb von ca. 10 s die Absorptionsbande abgefahren werden.

Die Messung beginnt damit, dass eine Gasmischung aus Keton in Stickstoff/Sauerstoff, die sich stationär in einer Quarzglaszelle befindet, mittels eines UV-Lasers photolysiert wird. Nach der Photolyse wird die Gasmischung in eine Langwegabsorptionszelle expandiert, in der durch hochauflösende IR-Diodenlaser-Spektroskopie das Produkt CO oder CO₂ quantitativ nachgewiesen wird. Die Diodenlaserspektroskopie bietet aufgrund ihrer Schmalbandigkeit die Möglichkeit, eine einzelne Rotationsbande des Produktmoleküls zu beobachten, wodurch eine Querempfindlichkeit gegenüber anderen Spezies ausgeschlossen ist.

Da durch die 2f-Spektroskopie keine absoluten Absorptionen erhalten werden, sondern nur ein Minimum der 2f-Kurve, dessen Wert proportional zur Konzentration des Absorbers ist, wird die absolute Konzentration durch Vergleich mit dem 2f-Signal einer Produktmischung bekannter Konzentration erhalten. Diese wird manometrisch hergestellt. Aufgrund der geringen zeitlichen Konstanz der IR-Laserintensität muss diese Messung direkt nach jeder Photolysemessung stattfinden. Die Menge der bei der Photolyse entstandenen Produktmoleküle ergibt sich aus dem Produkt von Konzentration und Volumen der Photolyse- und Nachweiszelle.

Die Einzelpulsenergie wird über den pyroelektrischen Messkopf hinter der Zelle gemessen und die Gesamtphotolyseenergie vom Messrechner aufsummiert. Die Menge der absorbierten Photonen ergibt sich anhand der durch Druck und Eduktmolenbruch eingestellten Eduktkonzentration und der Absorptionsstrecke aus dem Lambert-Beerschen Gesetz. Die Quantenausbeute der Produktbildung

ergibt sich aus dem Quotienten von erzeugter Produktmenge und der Zahl der absorbierten Photonen.

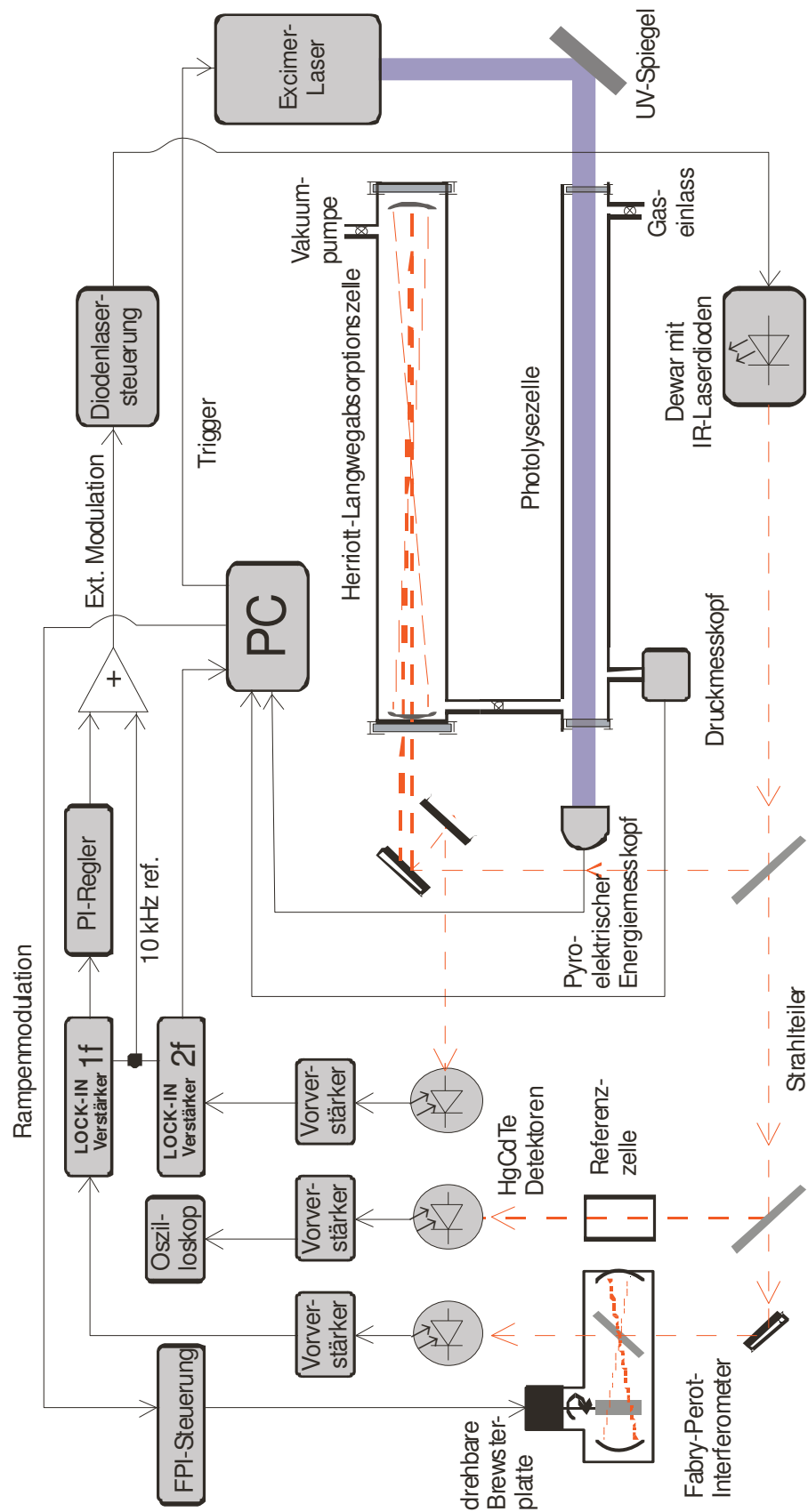


Abbildung 3-1: Schematische Skizze der verwendeten Apparatur

3.2. Berechnung der Quantenausbeuten und Fehlerbetrachtung

Die Produktquantenausbeute ergibt sich aus dem Verhältnis der erzeugten Produktmenge zur Zahl der absorbierten Photonen (Formel 3-1).

Die Produktmenge berechnet sich aus dem Volumen von Photolyse- und Nachweiszelle sowie der Produktkonzentration (Formel 3-2), die sich aus dem Verhältnis der 2f-Signale von Photolyse- und Vergleichsmischung sowie deren Konzentrationen ergibt (Formel 3-3). Die Konzentration des Produkts in der Vergleichsmessung ergibt sich aus dem eingestellten Molenbruch des Produkts beim manometrischen Herstellen der Vergleichsmischung sowie dem Druck der Vergleichsmischung (Formel 3-4).

$$\varphi = \frac{n_{\text{Produkt}}}{n_{\text{Photon}}} \quad \text{Formel 3-1}$$

$$n_{\text{Produkt}} = c_{\text{Photolyse}} \cdot V \quad \text{Formel 3-2}$$

$$c_{\text{Photolyse}} = \frac{2f_{\text{Photolyse}} \cdot c_{\text{Vergleich}}}{2f_{\text{Vergleich}}} \quad \text{Formel 3-3}$$

$$c_{\text{Vergleich}} = x_{\text{Vergleich}} \cdot p_{\text{Vergleich}} \quad \text{Formel 3-4}$$

Größe	Bedeutung	Einheit
φ	Quantenausbeute	[]
n_{Produkt}	Stoffmenge des Produkts nach der Photolyse	[]
n_{Photon}	Stoffmenge der absorbierten Photonen	[]
$c_{\text{Photolyse}}$	Konzentration des Produkts nach der Photolyse	[cm ⁻³]
$c_{\text{Vergleich}}$	Konzentration des Produkts in der Vergleichsmessung	[cm ⁻³]
$2f_{\text{Photolyse}}$	2f-Signal des Produkts nach Photolyse	[V]
$2f_{\text{Vergleich}}$	2f-Signal des Produkts in der Vergleichsmessung	[V]
V	Volumen Photolysezelle + Nachweiszelle	[cm ³]
$x_{\text{Vergleich}}$	Molenbruch des Produkts in der Vergleichsmischung	[]
$p_{\text{Vergleich}}$	Druck der Vergleichsmessung	[cm ⁻³]

Die Zahl der absorbierten Photonen (Formel 3-5) wird mit dem Lambert-Beerschen Gesetz aus der Energie des Photolysepulses vor der Absorption und nach der Absorption berechnet (Formel 3-6). Dabei wird die vereinfachte Form des Lambert-Beerschen Gesetzes für geringe Absorption verwendet. Durch diese Vereinfachung in Formel 3-9 kann ohne Exponentialterm gerechnet werden. Dies ist mit einem Fehler von weniger als 1% möglich bis zu einer Absorption $((I_0-I)/I_0)$ von maximal 2%. Bei einer höheren Absorption muss mit der exakten Lambert-Beerschen Gleichung gerechnet werden. Es gehen neben dem Absorptionsquerschnitt über die Konzentration des Absorbers der Gesamtdruck sowie der Molenbruch des Absorbers (Formel 3-10) in der Gasmischung als Messwert ein.

In die Energieberechnung (Formel 3-11) gehen neben der Messspannung der Kalibrationsfaktor des Energiemesskopfes und ein Faktor für den Energieverlust am Photolysezellenfenster ein. Der herstellerseitig angegebene Kalibrationsfaktor des Messkopfes gibt eine Energiemenge pro Spannung an (J/V). Diese Energie kann wellenlängenabhängig in eine Photonenzahl umgerechnet werden. Da bei einem Teil der Messungen der Spannungspuls des pyrolytischen Detektors nicht direkt im Oszilloskop ausgelesen wurde, sondern wie in Kapitel 3.4 beschrieben, verstärkt und über einen Spitzenwertspeicher an den Messrechner übertragen wird, ergibt sich hier noch ein Faktor für den Verstärker des Messsignals. Zusammenfassend ergibt sich die Formel für die Zahl der absorbierten Photonen in Formel 3-12.

$$n_{\text{Photon}} = \Delta I = I_0 - I \quad \text{Formel 3-5}$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\sigma_{\text{abs}} \cdot c_{\text{abs}} \cdot \ell \quad \text{Lambert-Beer} \quad \text{Formel 3-6}$$

$$I = I_0 \cdot e^{-\sigma \cdot c \cdot \ell} \quad \text{Formel 3-7}$$

$$\Delta I = I_0 - I_0 \cdot e^{-\sigma \cdot c \cdot \ell} \quad \text{Formel 3-8}$$

$$\Delta I = I_0 \cdot \sigma_{\text{abs}} \cdot c_{\text{abs}} \cdot \ell \quad \text{Näherung : } 1 - e^{-a} \approx a \quad \text{Formel 3-9}$$

$$c_{\text{abs}} = p_{\text{Phot}} \cdot x_{\text{abs}} \quad \text{Formel 3-10}$$

$$I_0 = U \cdot k \cdot a \cdot m \quad \text{Formel 3-11}$$

$$n_{\text{Photon}} = U \cdot k \cdot a \cdot m \cdot \sigma_{\text{abs}} \cdot p_{\text{ges}} \cdot x_{\text{abs}} \cdot \ell$$

Formel 3-12

Größe	Bedeutung	Einheit
I_0	Photonenmenge vor der Absorption	[]
I	Photonenmenge nach der Absorption	[]
σ_{abs}	wellenlängenabhängiger Absorptionsquerschnitt	[cm ²]
c_{abs}	Konzentration des Absorbers	[cm ⁻³]
ℓ	Absorptionsstrecke	[cm]
p_{Phot}	Gesamtdruck in der Photolysezelle	[cm ⁻³]
x_{abs}	Molenbruch des Absorbers	[]
U	Spannungspuls der Messkopfes	[V]
k	Kalibrationsfaktor: Photonenzahl pro Volt	[V ⁻¹]
a	Abschwächung der Photonmenge am Zellenfenster	[]
m	Faktor Signalverstärker	[]

Aus Formel 3-1 bis Formel 3-4 sowie Formel 3-12 ergibt sich zur Berechnung der Quantenausbeute folgender Term:

$$\varphi = \frac{2f_{\text{Photolyse}} \cdot x_{\text{Vergleich}} \cdot p_{\text{Vergleich}} \cdot V}{2f_{\text{Vergleich}} \cdot U \cdot k \cdot a \cdot m \cdot \sigma_{\text{abs}} \cdot p_{\text{Phot}} \cdot x_{\text{abs}} \cdot \ell}$$

Formel 3-13

Da alle Messgrößen multiplikativ in die Berechnung der Quantenausbeute eingehen, kann aus der Summe der relativen Fehler der Messgrößen der relative Fehler der Quantenausbeute berechnet werden. Dies setzt voraus, dass die Einzelfehler jeweils deutlich kleiner sind, als der Messwert, diese Voraussetzung ist für alle Faktoren der Formel erfüllt. Dabei ergibt sich, wie in der Auflistung weiter unten dargestellt, ein Fehler von $\pm 19 \%$.

Es kann hierbei unterschieden werden zwischen Fehlern, die nur einen einzelnen Messpunkt verfälschen und Fehlern, die ganze Messreihen oder alle in dieser Arbeit gemessenen Werte betreffen. Fehler wie die Druckmessungen während des Experiments, der Messung des 2f-Signals oder der Energiemessung können durch Wiederholung einer Messung unter sonst gleichen

Bedingungen herausgemittelt werden. So kann durch das Anpassen einer Kurve an die mehr als 10 Messpunkte in einem Diagramm der Druckabhängigkeit der Quantenausbeute für eine Wellenlänge die Summe dieser Fehler auf unter $\pm 1 \%$ gesenkt werden.

Ein Fehler der Konzentration einer der Gasmischungen führt dazu, dass die betreffende Messreihe mit einem Fehler behaftet ist. Der Fehler des Faktors für die Umrechnung des Ausgangssignals des pyroelektrischen Detektors in eine Energie, der Fehler des Volumens von Photolyse- und Nachweiszelle und der Fehler des Absorptionsquerschnitts der photolysierten Substanzen verfälscht alle durchgeführten Messungen.

Besonders schwer einordnen lässt sich der Fehler, der sich durch die Reaktion der Messapparatur auf Schwankungen in der Raumtemperatur ergibt, da der Zeitraum, in dem die Messungen verfälscht werden, von der Art der Störung (Labortür geöffnet, Schwankung Raumtemperatur über den Tag, Erwärmung von Apparaturkomponenten) abhängt und einzelne Messpunkte, aber auch mehrere Messreihen beeinflussen kann.

Summe aller Fehler:

2 x Druckmessung ($p_{\text{Phot}} + p_{\text{Vergleich}}$)	$\pm 2 \%$
2 x Spannungsmessung ($2f_{\text{Photolyse}} + 2f_{\text{Vergleich}}$)	$\pm 2 \%$
Energiemessung (U)	$\pm 1 \%$
c_{Abs}	$\pm 2 \%$
$c_{\text{Vergleich}}$	$\pm 2 \%$
Energiemessung (k + a + m)	$\pm 5 \%$
V	$\pm 1 \%$
σ_{abs}	$\pm 2 \%$
Messfehler durch temperaturempfindliche Laseroptik	$\pm 2 \%$
Summe :	$\pm 19 \%$

In Abbildung 3-2 sind exemplarisch für alle gezeigten Diagramme der Druckabhängigkeit der CO- und CO₂-Quantenausbeuten Fehlerbalken basierend auf einem relativen Fehler von 19% für jeden einzelnen Messwert angegeben. Es wird deutlich, dass z.B. die Summe der beiden Quantenausbeuten basierend auf den vorhandenen Messungen nur in der Form $1,0 \pm 0,2$ angegeben werden kann.

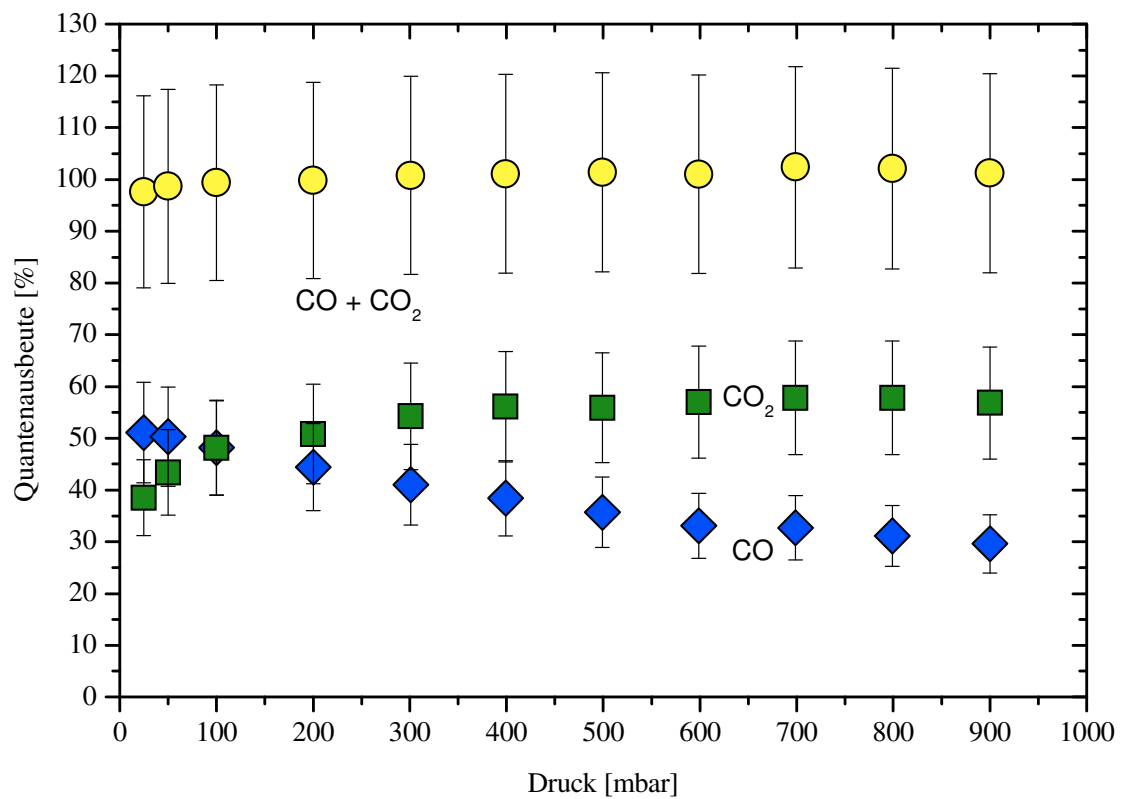


Abbildung 3-2: CO -und CO_2 -Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei der Aceton-Photolyse, Photolysewellenlänge 248 nm, Badgas 20% O_2 in N_2 , (Abbildung 4-4 mit zusätzlicher Angabe der Fehlerbalken)

3.3. Gasdosiersystem

Das Gasdosiersystem ist mit Kleinflansch- sowie Rotulexkomponenten gebaut worden. An einem zentralen Verteiler aus Kleinflanschelementen sitzen drei Baratron-Druckmessköpfe (Fa. MKS) mit den Messbereichen 10, 100 und 1000 mbar.

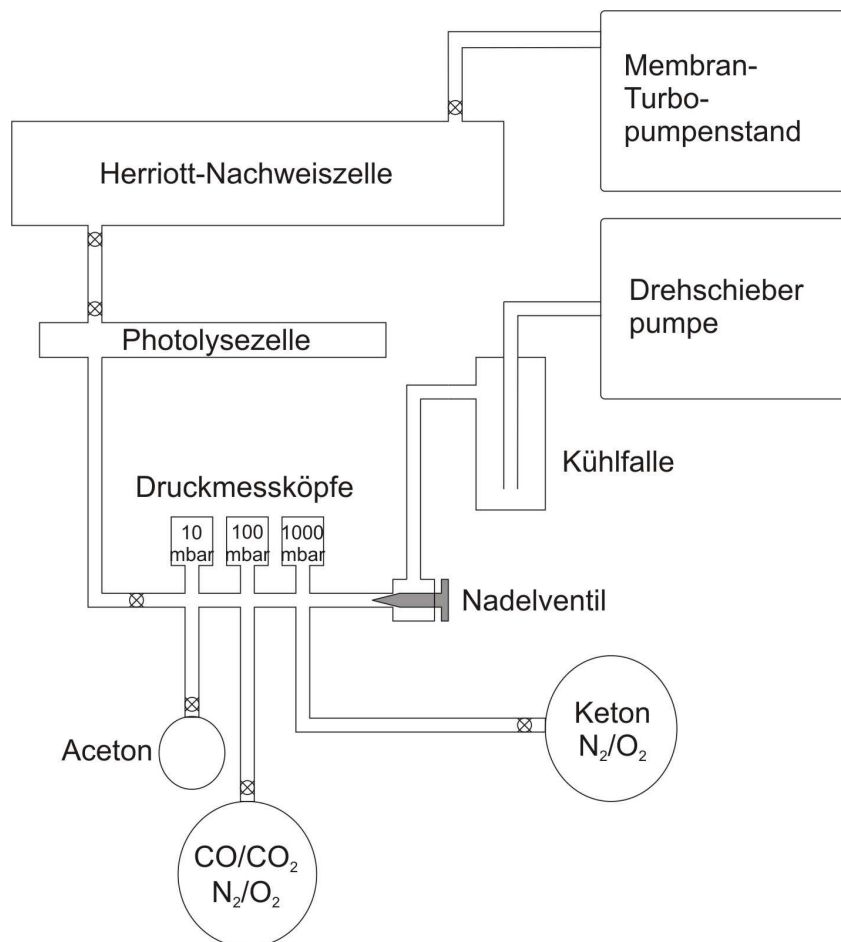


Abbildung 3-3: Schematische Skizze des Gasdosiersystems

Über Silikonschläuche mit Rotulexhülsen und -kernen werden 20 l-Gaskolben, die mit Younghähnen versehen sind, angeschlossen. Sie enthalten zum einen die Photolysemischung und zum anderen die Kalibrationsmischung des zu vermessenden Photolyseprodukts mit der gleichen Badgaszusammensetzung, die bei der Photolysemischung verwendet wurde.

Reines Aceton (99,5% p.A.) und in gleicher Reinheit Methylethylketon und Diethylketon zur Herstellung der Photolysemischungen wird aus einer angeschlossenen Kühlfalle ausgedampft,

reines CO bzw. CO₂ wird kleinen Druckdosen (1l, 12bar) entnommen, die bei Bedarf angeschlossen werden können.

Das Spülen der Apparatur sowie die Badgasversorgung erfolgt über eine angeschlossene Stickstoff-Gasflasche (5.0) sowie eine bei Bedarf anschließbare Sauerstoff-Gasflasche (5.0). Hinter einer Stickstoff-Kühlfalle dient eine Öl-Drehschieberpumpe zum Evakuieren von Gasdosiersystem, Photolyse- und Messzelle. Die Herriott-Zelle kann zusätzlich über einen kombinierten Membranpumpen/Turbopumpenstand (Fa. Pfeiffer) evakuiert werden. Dieser wird auch zum Evakuieren des Laserdewars, des Interferometers und der beiden Detektor-Dewars verwendet. Zwei Manometer decken den Messbereich vom Atmosphärendruck bis zu 10⁻⁶ mbar ab.

Die Photolyse wurde teilweise in einem anderen Labor vorgenommen. Zu diesem Zweck kann die Photolysezelle nach dem Befüllen aus der Apparatur ausgebaut und gasdicht transportiert werden. Nach der Photolyse wird sie wieder eingebaut und nach Entfernen der Raumluft aus den Verbindungsstücken kann der Nachweis der Produkte erfolgen.

Da es beim Ansetzen der Photolysemischungen infolge kleiner Lecks im Gasdosiersystem zu einer nachweisbaren CO₂-Konzentration kommen kann, die insbesondere Messungen mit kleiner Photolyseenergie verfälschen kann, wird für jede neu angesetzte Photolysemischung eine Blindmessung durchgeführt. Sie verläuft exakt wie jede andere Messung einer Quantenausbeute, der Photolyselaser wird jedoch abgedeckt. Das sich hierbei ergebende Produktsignal wird auf die Verunreinigung zurückgeführt und druckkorrigiert bei allen Messungen, die mit dieser Photolysemischung durchgeführt werden, subtrahiert.

In einer weiteren Blindmessung wird Stickstoff „photolysiert“. Das sich ergebende Produktsignal kann auf Leckagen während der Messung zurückgeführt werden. Auch dieses Signal wird druckkorrigiert von den gemessenen Werten subtrahiert.

3.4. Laserphotolyse

Die Photolyse der Vorläufersubstanzen wurde je nach Wellenlänge mit unterschiedlichen, jeweils gepulsten Lasersystemen vorgenommen. Für die Wellenlängen 248 nm und 308 nm waren Excimer-Laser (Lambda-Physik EMG 102 MSC) vorhanden. Die Wellenlängen 240-256 nm und 280 nm wurden mit einem Nd-YAG (Coherent Infinity) -gepumpten Farbstofflaser (Radiant Dyes Narrowscan) erzeugt. Der Nd-YAG wurde für die Photolyse um 248 nm mit interner THG bei 355 nm betrieben, als Laserfarbstoff wurde Coumarin 307 in Isopropanol verwendet. Für die Photolyse bei 280 nm wurde der Nd-YAG mit SHG bei 532 nm betrieben und als Farbstoff wurde Rhodamin 6G in Methanol verwendet.

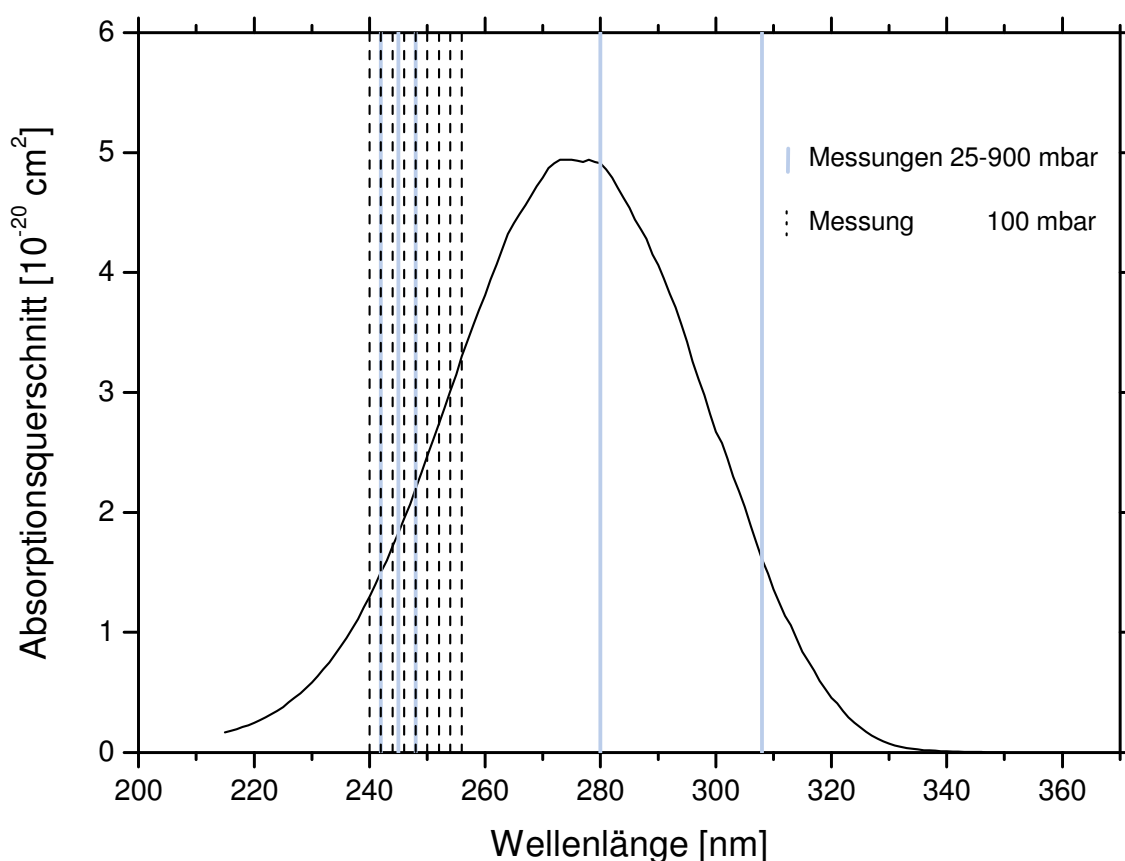


Abbildung 3-4: UV-Absorptionsspektrum von Aceton [Martinez et al 1992] und Angabe der benutzten Photolysewellenlängen sowie des gemessenen Druckbereichs

Die zum Erreichen einer quantitativ nachweisbaren Menge an Produkt nötige Gesamtphotolyseenergie variierte je nach Ketonkonzentration, Druck und Absorptionsquerschnitt zwischen 150 und 1000 mJ, daraus ergibt sich mit der Einzelpulsenergie die Pulszahl. Die Pulsfrequenz betrug immer 2 Hz.

Tabelle 3-1: Verwendete Photolysewellenlängen, Lasermedien, Einzelpulsenergien und Absorptionsquerschnitte der Vorläufersubstanzen Aceton [Horowitz 1991], Methylethylketon (MEK) [Martinez et. al. 1992] und Diethylketon (DEK) [Gierczak et. al. 1998]

Wellenlänge [nm]	Lasermedium	Einzelpuls- energie [mJ]	Absorptionsquerschnitt [10^{-20}cm^2]		
			Aceton	MEK	DEK
240	Coumarin 307	0,3	1,27		
242	Coumarin 307	0,5	1,48		
244	Coumarin 307	0,5	1,70		
245	Coumarin 307	0,5	1,82		
246	Coumarin 307	0,5	1,94		
248	KrF*	70	2,20	2,16	1,88
250	Coumarin 307	0,5	2,47		
252	Coumarin 307	0,5	2,75		
254	Coumarin 307	0,5	3,03		
256	Coumarin 307	0,3	3,32		
280	Rhodamin 6G	0,2	5,05	5,74	6,28
308	XeCl*	50	1,66	1,85	1,97

Die Photolyseenergie wurde mit einem pyroelektrischen Energiemesskopf (Fa. Radiant Dyes) hinter der Photolysezelle gemessen. Daher muss zum einen der Energieverlust durch das hintere Zellenfenster wie auch der Energieverlust durch die Absorption des Acetons für die spätere Berechnung der Quantenausbeuten bestimmt werden. Durch Energiemessungen am ausgebauten Fenster wurde ermittelt, dass an den benutzten Quartzglasfenstern im bei den Messungen verwendeten Wellenlängenbereich die Energie beim Durchgang um 10% geschwächt wird. Die Abschwächung um 10 % setzt sich aus zwei Verlustprozessen zusammen. So kommt es zu einer Absorption im Fenster in einer Größenordnung von 1 %. Des Weiteren werden ca. 9 % der Strahlung am Fenster reflektiert und zurück in die Photolysezelle geworfen, wo sie erneut das Keton photolysieren können. Um somit von der Energie hinter der Zelle auf die photolytisch

wirkende Energie in der Zelle zu kommen, müssen zum Wert des Energiemesskopfes 19% addiert werden. Zusätzlich wird aus der bekannten Acetonkonzentration mittels des Lambert-Beerschen Gesetzes berechnet, welche Energie vom Aceton in der Zelle absorbiert wird. Diese Energiemenge wird ebenfalls auf den Messwert aufgeschlagen. Dabei ist weiterhin zu beachten, dass sich die Acetonkonzentration im Laufe der Photolyse um den Photolyseumsatz verringert.

Eine Verfälschung der Quantenausbeuten würde sich dadurch ergeben, wenn neben Aceton weitere Substanzen, die während der Photolyse entstehen, in nennenswertem Umfang bei der Photolysewellenlänge absorbieren. Zum einen würde die gemessene Pulsenergie hinter der Zelle sinken, was die CO- und CO₂-Quantenausbeuten künstlich in die Höhe treiben würde, zum anderen käme es zu einer zusätzlichen Sekundärchemie. Um diese Verfälschungen auszuschließen, wird in Kapitel 5 die Produktphotolyse modelliert.

Ein weiterer Effekt muss bei der Laserphotolyse bedacht werden. Da es sich um ein statisches Gasgemisch handelt, dass in der Zelle photolysiert wird, kann es zu einem Ausbleichen der Mischung kommen, wenn durch Diffusion das Aceton langsamer in das Photolysevolumen hinein transportiert wird, als es durch Photolyse verbraucht wird. Diesem Effekt wird zum einen entgegengewirkt, indem auf niedrige Umsätze geachtet wird. Diese überschreiten – bezogen auf die Acetonmenge in der Photolysezelle – niemals 1%. Innerhalb des Laserstrahlvolumens käme es dabei aber ohne Berücksichtigung des Konzentrationsausgleichs per Diffusion für eine Photolyse bei z.B. 100 mbar, 0,5% Aceton in N₂/O₂ und 2000 mJ Photolyseenergie (50 Pulse in 25 s) zu einem Umsatz von als 6%.

Eine qualitative Abschätzung dieses Effekts geht von der Photolysepulsfrequenz sowie der druckabhängigen Diffusionsgeschwindigkeit von Aceton in Luft aus.

Bei allen Photolyseexperimenten wurde mit einer Pulsfrequenz von 2 Hz gearbeitet. Für das oben genannte Beispiel gibt es einen Zeitraum von 25 s für den Konzentrationsausgleich zwischen Photolysevolumen und restlichem Zellvolumen. Das mittlere Verschiebungsquadrat x^2 kann dazu benutzt werden, die Strecke x zu berechnen, die ein Teilchen in der Zeit $t = 1$ s zurücklegt. Dazu muss der Diffusionskoeffizient von Aceton in Luft bekannt sein [Lugg 1968]:

$$x^2 = 2 \cdot D \cdot t \quad D_{\text{Aceton/Luft}}(298 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = 0,105 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$x = 0,45 \text{ cm}$$

Der Diffusionskoeffizient D ist umgekehrt proportional zum Druck. Deshalb steigt die Diffusionsgeschwindigkeit bei niedrigerem Druck an, für 100 mbar etwa auf den dreifachen Wert. Da das Photolysevolumen lediglich einen Durchmesser von 1 cm hat, kann davon ausgegangen werden, dass für den gesamten Druckbereich ein Ausgleich der Acetonkonzentration innerhalb der Photolysezelle gegeben ist.

Der Spannungspuls aus dem pyroelektrischen Energiemesskopf wird verstärkt, der Spitzenwert elektronisch erfasst und an den Messrechner weitergeleitet. Zur Berechnung der absoluten Energiemenge wird diese Messkette gegen eine Messung kalibriert, bei der der Messkopf mit einem Oszilloskop verbunden ist und die Pulsenergie sich mittels eines messkopfspezifischen Faktors direkt aus der Höhe des Spannungspulses berechnen lässt.

Die verwendete Photolysezelle hatte eine Länge von 70 cm, einen Fensterdurchmesser von 2 cm und ein Volumen von 340 cm^3 . Um zu verhindern, dass der Strahl des Excimerlasers auf die Wände der Photolysezelle trifft, wurde eine Blende vor der Photolysezelle positioniert, so dass sich innerhalb der Photolysezelle ein Photolysevolumen von 65 cm^3 mit einem Durchmesser von ca. 1 cm ergibt. Der Strahl des Farbstofflasers hingegen hatte beim Verlassen des Lasers nur eine Fläche von etwa 1 mm^2 . Er wurde mittels eines Teleskops aus Zerstreuungs- und Sammellinse auf eine Fläche von etwa 10 mm^2 aufgeweitet.

3.5. Hochauflösende IR-Spektroskopie

Der Nachweis der Produkte CO und CO₂ erfolgt durch IR-Spektroskopie. Da es sich hierbei um kleine Moleküle mit polaren Bindungen handelt, sind im IR-Bereich starke Schwingungsbanden vorhanden, die durch einzelne Rotationsübergänge deutlich aufgespalten und mit genügend hoher Auflösung der Messung zugänglich sind. Übersichtsspektren von CO und CO₂ sind in Abbildung 3-5 zu sehen. Die Rotationsbanden sind gut charakterisiert und mit genauer Bandenlage und Absorptionsquerschnitt katalogisiert in der HITRAN-Datenbank [Rothman et al. 2005] vorhanden.

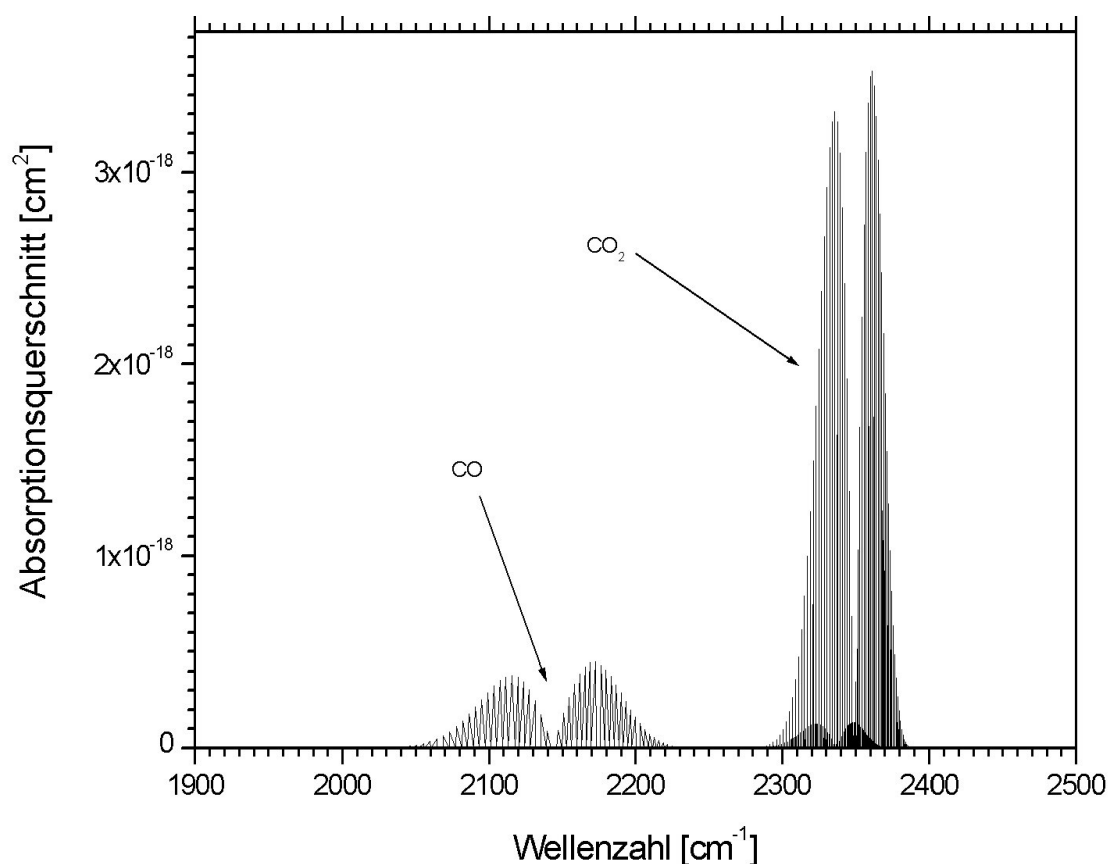


Abbildung 3-5: IR-Absorptionsspektren und Absorptionsquerschnitte von CO und CO₂ in Bereich von 1900 bis 2500 cm⁻¹ (HITRAN-Datenbank) [Rothman et al. 2005]

Die Absorption kann unter Vernachlässigung von Streuung, Beugung und Reflektion mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz beschrieben werden, demzufolge die Extinktion monochromatischen Lichtes proportional der Konzentration c des absorbierenden Medium sowie der Länge d des Absorptionsweges ist.

$$A(\lambda) = \ln \frac{I_0}{I} = \sigma(\lambda) \cdot c \cdot d$$

Formel 3-14

Hierbei ist die Extinktion definiert als der natürliche Logarithmus des Quotienten aus der Eingangsintensität und der Ausgangsintensität des Lichtstrahls. $\sigma(\lambda)$ ist der wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitt. Bei Angabe von d in cm und von c als Teilchenzahldichte cm^{-3} hat σ die Einheit $\text{cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$.

Tabelle 3-2: Nachweisgrenzen und Beispiel für dazu nötige Photolyseenergie

Photolyseprodukt	CO	CO ₂
Nachweisgrenze (qualitativ)	$4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
Bestimmungsgrenze (quantitativ)	$4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	$1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
Minimal nötige Photolyseenergie*	150 mJ	500 mJ

* 0,5% Aceton/N₂, $\lambda_{\text{Photolyse}} = 248 \text{ nm}$

In Tabelle 3-2 sind die Konzentrationen angegeben, bei denen CO und CO₂ noch qualitativ nachgewiesen werden können. Ein für eine quantitative Bestimmung notwendiger Signal-Rausch-Abstand ergibt sich bei Konzentrationen, die etwa 1-2 Größenordnungen höher sind. Die für die Erzeugung dieser Konzentrationen nötige Photolyseenergie hängt ab von der Konzentration des Absorbers und seinem wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitt.

Da für die quantitativen Messungen die 2f-Messtechnik eingesetzt wird, spielt die Breite der Rotationslinien eine entscheidende Rolle. Die zweite Ableitung einer Rotationslinie zeigt mathematisch die Größe der Krümmung und damit, wie spitz die Rotationslinie ist. Die Größe der zweiten Ableitung des Absorptionssignals hängt damit nicht nur von der Konzentration der absorbierenden Teilchen, sondern auch davon ab, wie stark der Rotationsübergang durch das Badgas verbreitert wird. Die Größe des 2f-Signals kann also durch Veränderung des Drucks bei gleichbleibender Absorbenskonzentration geändert werden. Diese sogenannte Kollisionsverbreiterung ist zum einen druckabhängig, aber auch spezifisch für die Art des verwendeten Badgases. Daher muss für die Vergleichsmessung, mit der die absolute Konzentration von CO oder CO₂ berechnet wird, dieselbe Badgaszusammensetzung und derselbe Druck wie bei der Photolysemessung benutzt werden. Da die Konzentration des Acetons im Laufe der Photolyse um den umgesetzten Anteil sinkt, muss dies in die Acetonkonzentration für das Lambert-Beersche Gesetz miteinbezogen werden.

3.6. IR-Laseroptik

In Abbildung 3-6 ist eine Übersicht des optischen Systems des IR-Lasers mit allen Komponenten dargestellt.

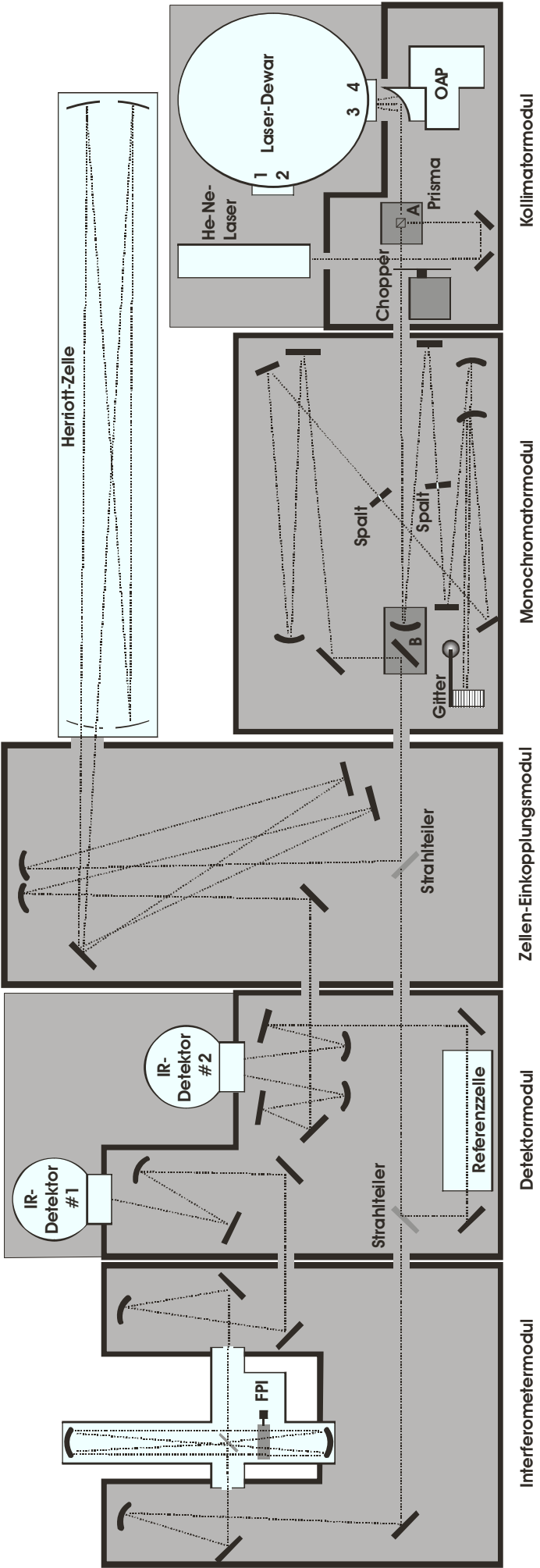
Die von einer der Dioden im Dioden-Dewar emittierte IR-Strahlung wird von einem „Off-Axis-Parabolspiegel“ gebündelt und zum Monochromator weitergeleitet. Auf dem Weg zum Monochromator kann der Laserstrahl optional durch ein Segmentrad mechanisch für die Justage des Laserstrahlgangs zerhackt werden. Für den gleichen Zweck kann ein roter Helium-Neon-Laser an dieser Stelle über ein Prisma eingekoppelt werden. Bei ausreichender Wellenlängenreinheit kann der Monochromator aus dem Strahlengang ausgekoppelt werden.

Etwa 90% des IR-Strahls werden danach über einen Strahlteiler in die Herriott-Nachweiszelle eingekoppelt. Hinter der Herriott-Zelle wird die IR-Intensität von einem Photodetektor nachgewiesen. Etwa 5% des IR-Strahls werden durch eine Referenzzelle auf einen weiteren Photodetektor geschickt. Diese Zelle kann zur Suche einer geeigneten Rotationslinie mit der nachzuweisenden Substanz oder zwecks Wellenlängenkalibration mit einem anderen geeigneten Gas gefüllt werden. Der Reststrahl gelangt durch das Fabry-Perot-Interferometer auf einen dritten Photodetektor.

Den drei Photodetektoren stehen zwei analoge Vorverstärker zur Verfügung. Zur Durchführung einer Wellenlängenkalibration werden daher das Signal aus dem FPI und der Referenzzelle weiterverarbeitet, während bei einer Konzentrationsmessung die Interferenzen des FPI sowie das Absorptionssignal nach der Herriott-Zelle verstärkt werden.

Im Falle der Messungen von CO₂-Quantenausbeuten kommt es in der Nähe des CO₂-Absorptionsmaximums bei 2160 cm⁻¹ bereits auf dem Strahlweg zwischen Laserdiode und Herriott-Zelle zu starken Absorptionen, die eine Messung unmöglich machen. Um dies zu vermeiden, wurde die Laseroptik mit Stickstoff gespült.

Abbildung 3-6: Übersicht über das optische System des IR-Diodenlasers



3.7. Diodenlaser

Zur Erzeugung der zu absorbierenden IR-Strahlung dienen Halbleiterdioden der Firma Laser Photonics. Diese Halbleiterbausteine sind Bleisalz-Dioden, die aus Mischungen von Salzen des Bleis mit Elementen der 6. Hauptgruppe bestehen. Diese Halbleiter emittieren bei Anlegen einer Spannung Licht im Infrarotbereich. Jedes Salz emittiert bei einer typischen, der Größe der Bandlücke entsprechenden Wellenlänge z.B. PbS bei $4,3\text{ }\mu\text{m}$ ($= 2300\text{ cm}^{-1}$), PbTe bei $6,5\text{ }\mu\text{m}$ ($= 1500\text{ cm}^{-1}$) oder PbSe bei $8,5\text{ }\mu\text{m}$ ($= 1200\text{ cm}^{-1}$). Durch Mischen der Salze können kommerziell IR-Laserdioden im Wellenlängenbereich von 3 bis $30\text{ }\mu\text{m}$ (300 bis 3300 cm^{-1}) hergestellt werden. Da die Größe der Bandlücke temperaturabhängig ist, können Laser mit Halbleitern als Strahlungsquelle über Temperaturvariation kontinuierlich über ein Wellenlängenspektrum hin abgestimmt werden.

Die zum Laserbetrieb nötige Besetzungsinversion zwischen Leitungs- und Valenzband des Halbleiters wird durch das Fließen des Diodenstroms erzielt. Unterhalb einer Schwellenstromstärke kommt es durch Rekombination zur spontanen Emission, was dem Betrieb einer normalen Leuchtdiode entspricht. Oberhalb der Schwellenstromstärke kommt es zur stimulierten kohärenten Emission. Durch geeignete Wahl der Halbleitermaterialien sowie der Dotierungskonzentrationen kann die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Übergangs gegenüber einem strahlungslosen Übergang vergrößert werden. Der Laserresonator entsteht durch Spiegelung an den polierten planparallelen Oberflächen des Salzkristalls.

Aus dem doppelten Abstand der reflektierenden Kristallflächen ergibt sich der freie Spektralbereich des Laserkristalls. Alle vom Laser emittierten Wellenlängen sind ein Vielfaches dieses freien Spektralbereichs. Sie werden Moden genannt. Bei Temperaturänderung ändern sich die Resonatorlänge und damit die Wellenlänge, die verstärkt wird. So kann innerhalb einer Mode die Laserwellenlänge kontinuierlich abgestimmt werden. Wird die Laserwellenlänge über den Bereich einer Mode hinaus verändert, kommt es zu einer sprunghaften Änderung der Wellenlänge in eine benachbarte Mode. Insgesamt kann durch Heizen und Kühlen von Außen sowie durch die Größe des angelegten Diodenstroms die Wellenlänge der Strahlung über einen kleinen Bereich von etwa $0,2\text{ }\mu\text{m}$ (etwa 100 cm^{-1}) verändert werden.

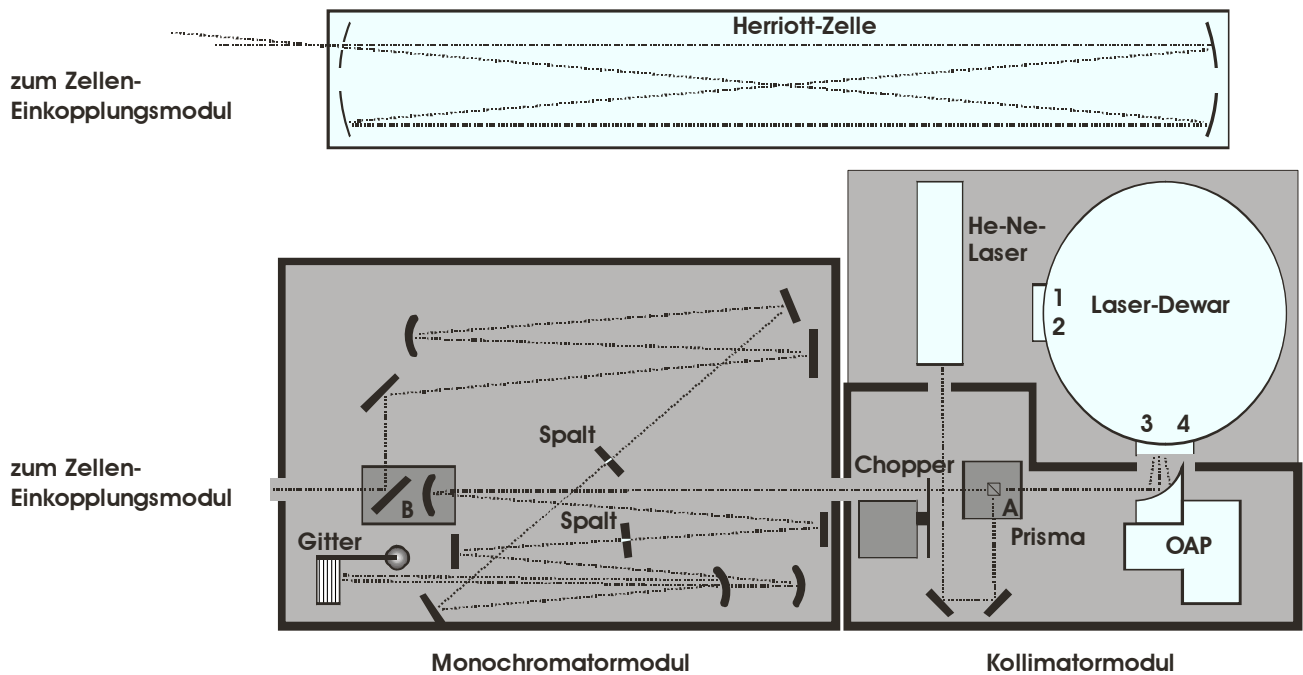


Abbildung 3-7: Laseroptik, rechte Hälfte mit Dioden-Dewar, Justagelaser und Monochromator

Je nach der Qualität der verwendeten Dioden kommt es beim Anlegen der Spannung zur gleichzeitigen Emission bei mehreren Wellenlängen. Vor allem Dioden älterer Bauart zeigen dieses so genannte Multimodenverhalten. Es ist für die Messungen unerwünscht, da es zum einen zwischen den Teilstrahlen zu störenden Interferenzen kommen kann und zum anderen Laserleistung ungenutzt abgestrahlt wird. Gleichzeitig abgestrahlte Moden können mit einem Monochromator getrennt werden. Durch die Qualität der verwendeten Dioden war es nicht nötig, den vorhandenen Monochromator zu verwenden.

Die Höhe der Schwellenstromstärke steigt mit der Temperatur, weshalb die Diodenlaser bei möglichst niedrigen Temperaturen betrieben werden. Typisch sind für Bleisalzdioden bei einer Betriebstemperatur von 100 K Schwellenstromstärken von 100 bis 500 mA.

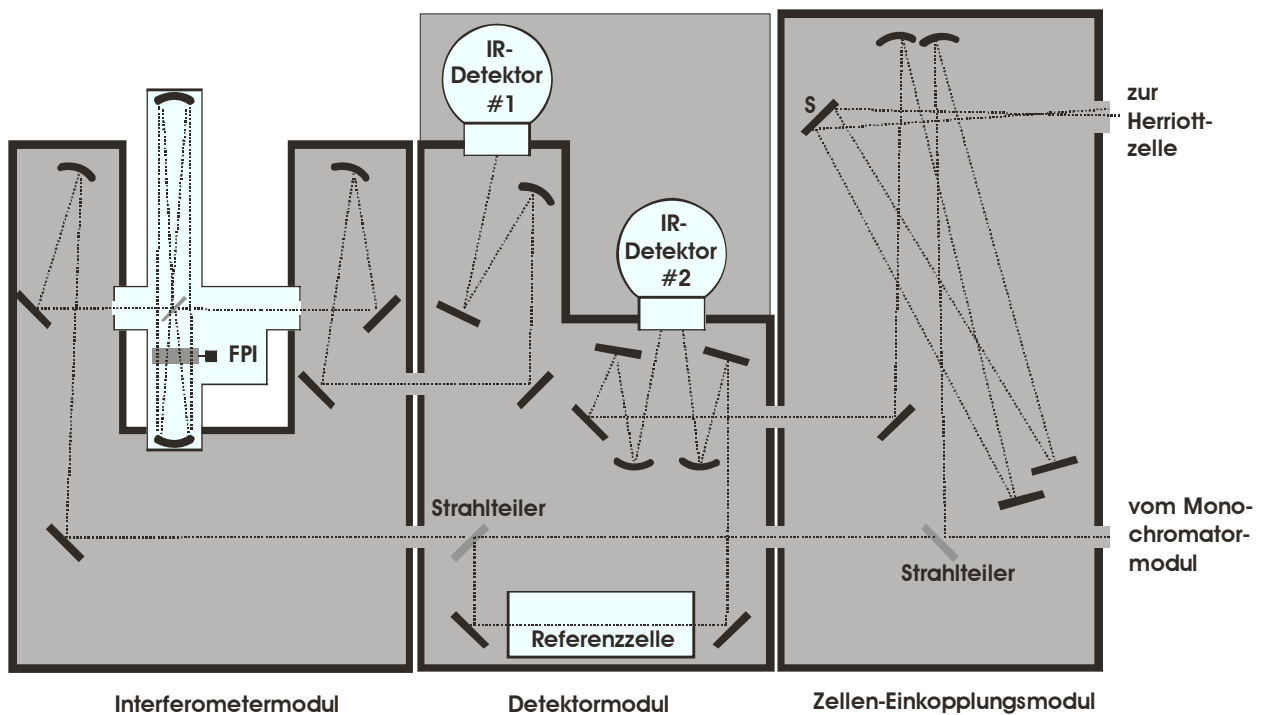


Abbildung 3-8: Laseroptik, linke Hälfte mit Zelleneinkopplung, Detektoren, Referenzzelle und Interferometer

In dieser Apparatur ist ein stickstoffgekühlter Vorrats-Dewar installiert (Fa. Aero-Laser), der Platz für vier Laserdioden bietet. Die vier vorhandenen Dioden strahlen in den Wellenzahlenbereichen 1200 cm^{-1} , 2160 cm^{-1} , 2210 cm^{-1} und 2350 cm^{-1} . Für den Nachweis von CO und CO₂ werden die Dioden bei 2160 cm^{-1} und 2350 cm^{-1} bei Temperaturen von 85 - 95 K benutzt.

Um zwischen den Laserdioden wechseln zu können, muss die Laseroptik jeweils neu justiert werden, so dass der parallele Nachweis mehrerer Substanzen nur dann möglich ist, wenn die IR-Absorptionen im Abstrahlungsbereich derselben Laserdiode liegen. Weiterhin ist durch die vorhandene Messelektronik das aufnehmbare Spektrum auf etwa $0,1\text{ cm}^{-1}$ begrenzt. In diesem Bereich müssten sich die Absorptionen der Substanzen befinden, um simultan gemessen werden zu können.

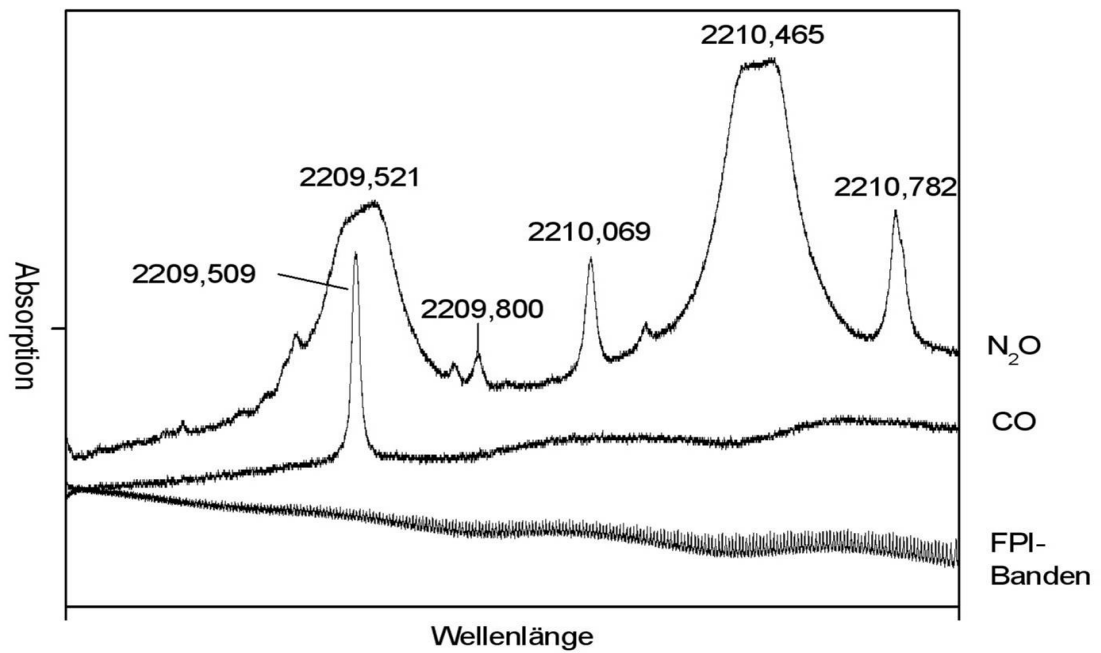


Abbildung 3-9: Oszilloskopbild zur absoluten Wellenzahlkalibration des Diodenlasers

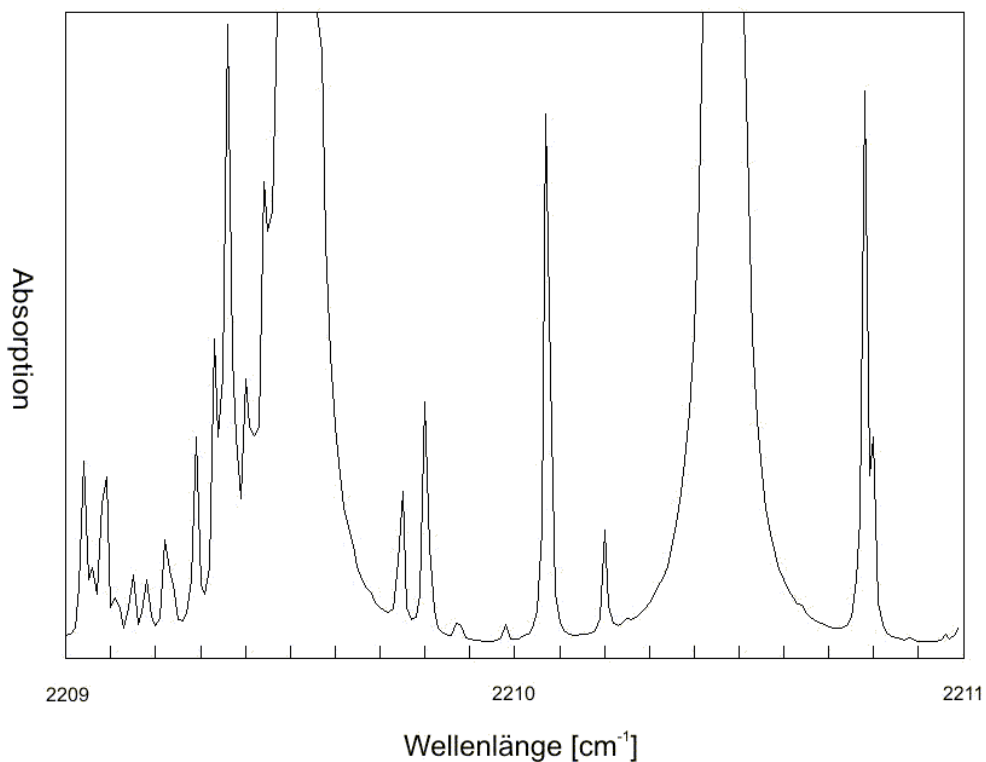


Abbildung 3-10: Literaturspektrum von N_2O , berechnet mit Molspec aus HITRAN-Daten

Die emittierte Wellenlänge einer Laserdiode ist durch die Betriebsparameter nicht direkt bestimmbar und wird erst durch den Vergleich von gemessenen Spektren mit bekannten oder modellierten Spektren erhalten. Dazu werden charakteristische Bandengruppen benötigt, die aufgrund ihrer Intensitätsverhältnisse und Abstände im modellierten Spektrum identifiziert werden

können. Da das CO-Spektrum nur wenige Banden enthält, die aufgrund der Schmalbandigkeit des Diodenlasers nur einzeln gemessen werden können, wird hier als Hilfssubstanz N₂O verwendet, welches im R-Zweig der CO-Banden (2160-2260 cm⁻¹) eine Vielzahl von Banden enthält, die sich gut zur Identifikation eignen. In Abbildung 3-9 sind im selben Wellenlängenbereich aufgenommene Spektren von N₂O und CO sowie das Interferenzmuster des Interferometers zu sehen, in Abbildung 3-10 ein aus der HITRAN-Datenbank mithilfe des Programms Molspec (Fa. Laser Photonics) gewonnenes Literaturspektrum von N₂O.

3.8. IR-Langwegabsorption

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit von Absorptionsmessungen werden Messzellen eingesetzt, deren Spiegelanordnung den mehrfachen Durchgang des zu absorbierenden Lichtstrahls durch die Zelle ermöglichen. Die hier verwendete Herriott-Zelle besteht aus zwei sphärischen Spiegeln gleicher Brennweite, die in einem Abstand, der zwischen der einfachen und der doppelten Brennweite liegt, innerhalb einer Glaszelle angebracht sind (siehe Abbildung 3-11). Die Spiegel bilden einen annähernd konfokalen Resonator. Der durch eine Bohrung in einem der Spiegel eintretende Strahl verlässt die Zelle nach mehreren Reflektionen durch dieselbe Bohrung. Bei einem geeigneten Eintrittswinkel des Strahls ist die Anordnung der Reflexe auf den Spiegeln kreisförmig, so dass ringförmige Spiegel verwendet werden können. Bei gegebener Spiegelbrennweite und festem Spiegelabstand ergibt sich zwingend eine Zahl der möglichen Durchläufe durch die Herriott-Zelle.

Der konfokale Resonator ist relativ unempfindlich gegenüber kleinen Änderungen im Eintrittswinkel oder dem Winkel der beiden Spiegel zueinander.

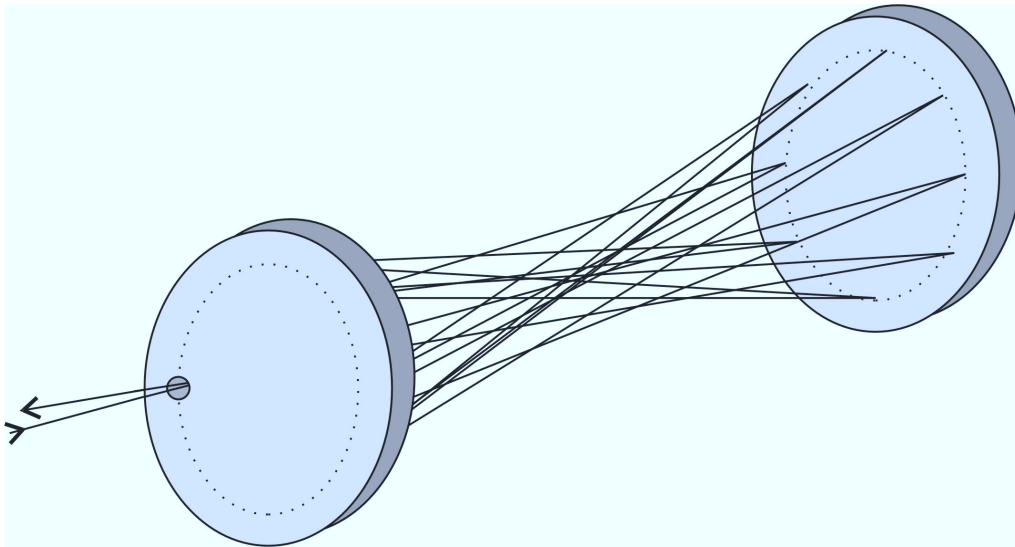


Abbildung 3-11: Schematischer Strahlengang innerhalb einer Herriott-Zelle

Da allerdings der IR-Strahl der Laserdiode eine geringe Konvergenz aufweist und einen Durchmesser hat, der ähnlich groß ist wie die Bohrung des Einkoppelungsspiegel, kommt es bei Schwankungen in der Raumtemperatur zu starken Änderungen in der Intensität des die Zelle verlassenden Strahls, die durch minimale Veränderungen im Abstand bzw. der Ausrichtung der Herriott-Spiegel verursacht werden. Diese Intensitätsschwankungen führen auch zu Schwankungen der gemessenen Absorptionen und verursachen einen schwer vorhersagbaren systematischen Fehler der Messungen. Für eine konstante Raumtemperatur und die Vermeidung von lokalen Erhitzungen der Apparatur und des Messtisches ist daher zu sorgen.

Der astigmatische Abbildungsfehler, der durch jede Reflexion an gekrümmten Spiegeln auftritt, wenn der Strahl in einem von Null verschiedenen Winkel zur optischen Achse auftrifft, spielt bei der Herriott-Zelle keine Rolle, da es für jeden Abbildungsfehler einen ihn ausgleichenden Fehler bei einem anderen Reflex gibt.

Die verwendete Herriott-Zelle besteht aus einem 910 mm langen Duran-Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 60 mm, an dessen Enden zwei DN 100 Glasflansche der Firma Schott sitzen. Diese werden mit Edelstahlflanschen verschlossen, in die BaF₂-Fenster eingelassen sind und auf deren Innenseite Halterungen für die Herriott-Spiegel angebracht sind. Die Halterung für die Spiegel besteht aus jeweils 3 Schrauben mit Druckfedern, mit denen die Position der Spiegel justiert werden kann. Dazu müssen die Fenster abgenommen werden. Die Spiegel haben einen Abstand von 880 mm. Sie bestehen aus einem BK-7 Glasschliff der Firma Schott mit einer Brennweite von 500 mm und wurden mit einer Goldschicht bedampft. Die Reflektivität von Gold im nahen Infrarotbereich liegt bei 99%.

Da die Fensterhalterungen der Herriott-Zelle nicht vollständig abgedichtet werden konnten, kann es bei CO_2 -Messungen zu Verfälschungen durch eindiffundierende CO_2 -haltige Laborluft kommen. Abhilfe wurde durch einen die Herriott-Zelle umgebenden Plexiglaskasten geschaffen, der mit Stickstoff gespült wurde.

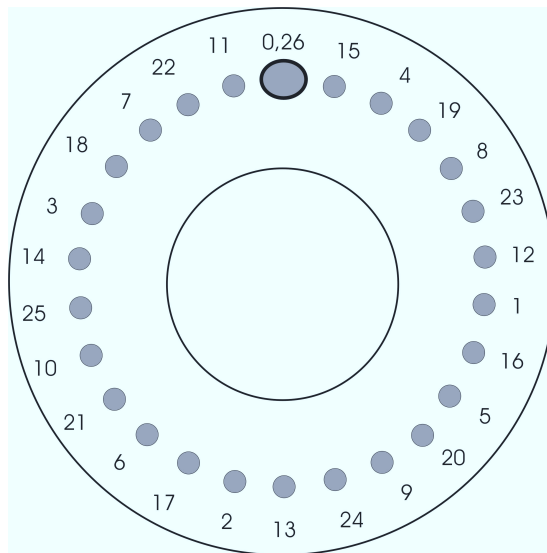


Abbildung 3-12: Reflexe des IR-Laserstrahls in der Herriott-Zelle auf beiden Spiegeln. Gerade Zahlen sind Reflexe auf dem Ein- und Auskopplungsspiegel

Die Brennweite der Spiegel von $f=500$ mm und der Spiegelabstand von 880 mm ermöglichen die Zahl von 26 Durchgängen durch die Herriott-Zelle. Damit wird eine Absorptionsstrecke von $26 \cdot 880$ mm = 22,88 m erreicht.

Abbildung 3-12 zeigt die Projektion der Reflexe auf beiden Spiegeln in eine gemeinsame Ebene. Der eintretende Strahl erhält die Nummer 0, der austretende Strahl die Nummer 26. Reflexe mit gerader Nummerierung befinden sich auf dem Ein- und Austrittsspiegel. Die Winkeldrehung zwischen zwei aufeinander folgenden Reflexen beträgt 96° .

Aufgrund der Spiegelanordnung im Zelleneinkopplungsmodul muss sich die Bohrung des Eintrittsspiegels oben befinden, da der Winkel des in die Zelle eintretenden Strahls den Winkel des austretenden Strahls festlegt. Dieser muss auf dem Spiegel S (Abbildung 3-8) im Zelleneinkopplungsmodul links vom eintretenden Strahl auftreffen.

3.9. IR-Detektoren und Vorverstärker

Zum Nachweis des transmittierten IR-Strahls werden Photodetektoren (Fa. Laser Photonics) verwendet. Um das thermische Rauschen der Detektoren zu minimieren, werden sie mit flüssigem Stickstoff auf -196°C gekühlt. In einem Dual-Detektor-Dewar sind zwei Photodioden montiert, die die Teilstrahlen nach dem Durchgang durch Referenz- und Herriott-Zelle nachweisen, in einem weiteren Detektor-Dewar ist eine Photodiode montiert, die den Teilstrahl nachweist, der durch das Interferometer geleitet wurde. Zu jedem Detektor-Dewar gehört ein rauscharmer Vorverstärker mit eigenem Netzteil. Die Photodioden haben ihre maximale Empfindlichkeit bei etwa $11\text{ }\mu\text{m}$ (900 cm^{-1}). Die Größe des Detektorchips beträgt 1 mm^2 . Die erzeugte Photospannung liegt bei etwa 3 V pro mW einfallender Strahlung. Im benutzten Wellenlängenbereich von $4,5\text{ }\mu\text{m}$ besitzen sie noch etwa 70% der maximalen Empfindlichkeit. Die Fenster der Detektor-Dewars besteht aus BaF_2 mit einer Transmission von 90% im Bereich von $0,2\text{ }\mu\text{m}$ bis $10\text{ }\mu\text{m}$ ($1000\text{-}50.000\text{ cm}^{-1}$).

Die Vorverstärker sind Eigenbauten der Fa. Aero-Laser und auf den Frequenzbereich von 10 kHz sowie Rauscharmut hin optimiert. Im Laufe der Laborarbeiten ergaben sich unerwünschte Störungen in den Verstärkern, die wahrscheinlich aus einer Brummschleife resultieren. Eine gute Erdung auf den Labortisch konnte dieses Problem größtenteils beheben.

3.10. 2f-Spektroskopie und Lock-In-Verstärker

Die Modulation der Wellenlänge des Diodenlasers ermöglicht den Einsatz eines das Signal-Rausch-Verhältnis stark verbessernden Lock-In-Verstärkers, führt aber dazu, dass keine konstante Grundlinie erhalten werden kann. Dies liegt daran, dass die Modulation der Wellenlänge über die Modulation des Diodenstroms erfolgt, es wird somit auch die Strahlintensität verändert. Da die Strahlintensität nicht linear vom Diodenstrom abhängt, ist die Auswertung direkter Absorptionsspektren in der Diodenlaserspektroskopie schwierig.

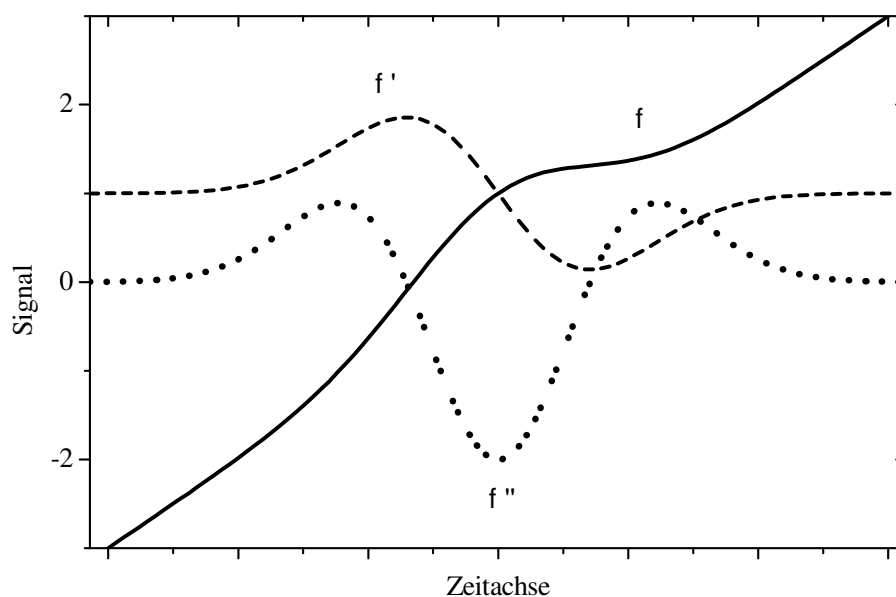


Abbildung 3-13: Absorptionssignal einer Rotationslinie und dessen erste und zweite Ableitung

Dieses Problem wird durch den Einsatz eines 2f-Lock-In-Verstärkers vermieden. Sein Oszillator läuft mit doppelter Frequenz der Wellenlängenmodulation, was dazu führt, dass die zweite Ableitung des Absorptionsspektrums erhalten wird. In Abbildung 3-13 ist das Verhältnis von Stammfunktion und der ersten sowie zweiten Ableitung zu sehen. In diesem einfachen Beispiel liegt die Absorptionsbande auf einer Grundlinie, die sich durch eine lineare Funktion darstellen lässt. Durch die zweifache Ableitung ergibt sich wieder eine Grundlinie auf Null. Ausgewertet wird der Abstand des 2f-Minimums von der Grundlinie. Nachteil der 2f-Spektroskopie ist, dass im Gegensatz zur direkten Absorptionsspektroskopie die Information über die absolute Konzentration des Absorbers über das Lambert-Beersche Gesetz nicht mehr zugänglich ist, sondern erst über Vergleichsmessungen mit Mischungen bekannter Absorberkonzentration erhalten werden kann.

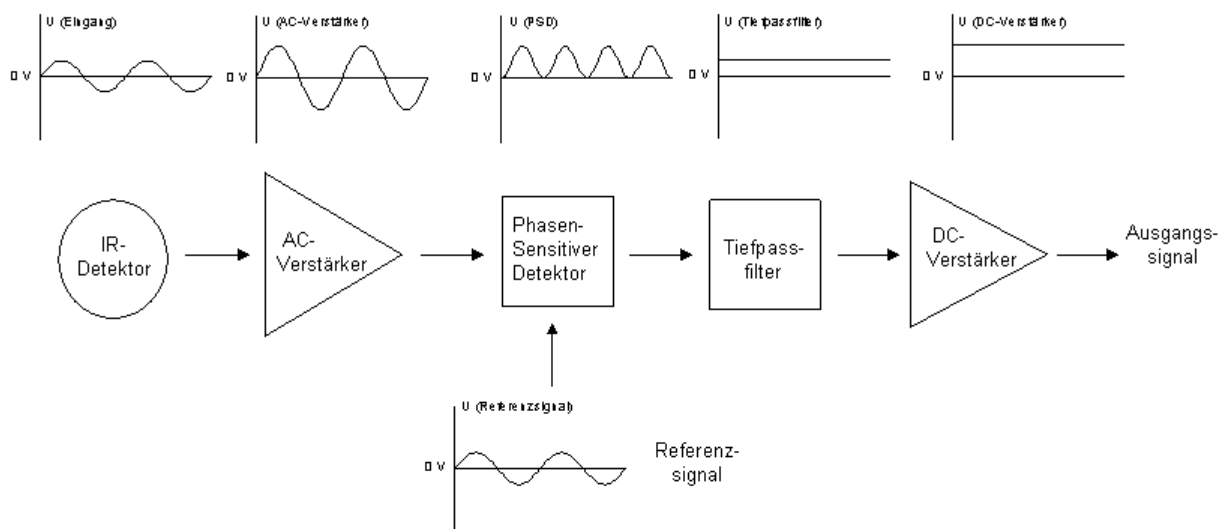


Abbildung 3-14: Schematische Darstellung der Signalverarbeitung in einem Lock-In-Verstärker

Die Modulationsfrequenz des Diodenlasers beträgt fest eingestellt 10 kHz. Dadurch wird auch das Absorptionssignal moduliert. Die Modulation des Absorptionssignals erlaubt es, einen Lock-In-Verstärker zu verwenden. Dieser ist in der Lage, ein modulierte Signal selektiv gegenüber dem Rauschen zu verstärken. Dies geschieht dadurch, dass das Eingangssignal nicht mit einem zeitlich konstanten Faktor verstärkt, d.h. multipliziert wird, sondern mit einer Verstärkungsfunktion, die dieselbe Frequenz bzw. im Falle der 2f-Spektroskopie die doppelte Frequenz aufweist, wie das zu verstärkende Signal. Wie in Abbildung 3-14 zu sehen ist, hat das Referenzsignal des phasensensitiven Detektors dieselbe Phasenlage wie das Eingangsnutzsignal. Ein vorhandenes Rauschen hat eine zufällige Phasenlage und wird, wenn über einen größeren Zeitraum gemittelt wird, sehr viel weniger verstärkt als das Nutzsignal. So ist der Lock-In-Verstärker noch in der Lage, ein Signal aus einem mehrere Größenordnungen stärkeren Rauschen zu detektieren [Horlick 1975]. Das Ausgangssignal des phasensensitiven Detektors wird durch einen Tiefpassfilter geschickt, der die hochfrequenten Anteile entfernt. Ergebnis ist eine Gleichspannung, die vom Messrechner ausgelesen wird.

Wie bei jeder quantitativen Absorptionsmethode muss auch bei der hochauflösenden 2f-Diodenlaserspektroskopie bei der Wahl der zu messenden Konzentrationen ein Kompromiss von einem möglichst hohen Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Vermeidung der Sättigung des Absorptionssignals gefunden werden.

Die 2f-Spektroskopie reagiert deutlich empfindlicher auf die Sättigung des Absorptionssignals, da bei ihr mit der zweiten Ableitung des Absorptionssignals die Krümmung im Maximum der Absorptionsbande gemessen wird. Wenn die Absorptionsbande dabei stark verrauscht ist (siehe Abbildung 3-15), kommt es hierbei bereits zu einer teilweisen Sättigung, auch wenn das Signal nach der Mittelung durch den Lock-In-Verstärker noch so aussieht, als liege es unterhalb der Sättigung. Gelangt das Absorptionssignal in die Sättigung, so verringert sich die Krümmung im Maximum deutlich stärker, als das Integral unter dem Absorptionssignal. In Abbildung 3-15 wurde zur Vereinfachung der Darstellung darauf verzichtet, das Absorptionssignal zweifach abzuleiten, wie es der verwendete Lock-In-Verstärker macht.

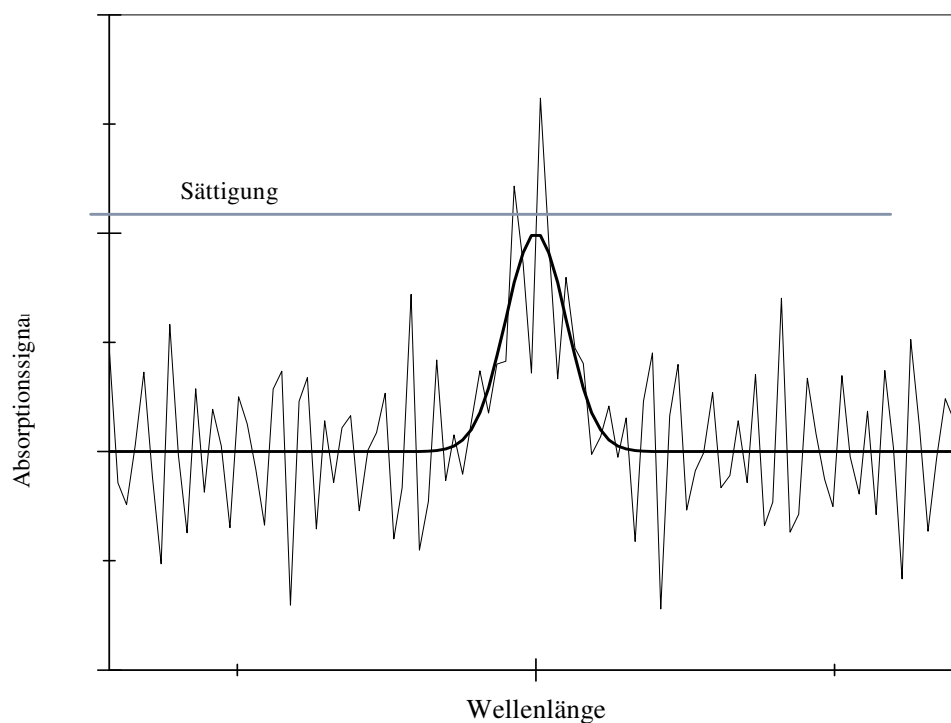


Abbildung 3-15: Beispiele für direkte Absorptionssignale

Dünne Linie:	Starkes Rauschen
Dicke Linie:	Signal nach Mittelung

3.11. Line-Locking des Diodenlasers

Das Interferometer ist ein konfokales Fabry-Perot-Interferometer [Reich 1986]. Der eintretende Strahl trifft auf einen Strahlteiler. Während ein Teilstrahl transmittiert, wird der zweite Teilstrahl von 2 Hohlspiegeln viermal reflektiert, bevor er wieder auf den Strahlteiler trifft und das Interferometer mit einer Phasendifferenz gegenüber dem ersten Teilstrahl wieder verlässt. Die Phasendifferenz lässt sich aus der Entfernung der Hohlspiegel zueinander berechnen und wird Freier-Spektral-Bereich (FSB) genannt.

$$\text{FSB} = \frac{1}{4 \cdot d} \quad \text{Formel 3-15}$$

Bei d handelt es sich um den Spiegelabstand im Interferometer. Mit einem angegebenen Spiegelabstand von $d = 30 \text{ cm}$ ergibt sich ein FSB von $0,0083 \text{ cm}^{-1}$.

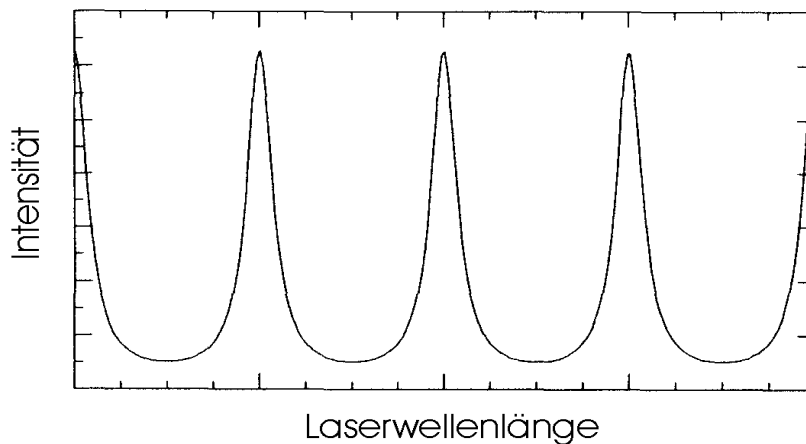


Abbildung 3-16: Interferenzmuster des Fabry-Perot-Interferometers

Wird die Laserwellenlänge kontinuierlich durchgestimmt, ergibt sich nach dem Durchgang durch das FPI alle $0,0083 \text{ cm}^{-1}$ ein Intensitätsmaximum, das durch konstruktive Interferenz zwischen den phasenverschobenen Strahlen entsteht (Abbildung 3-16).

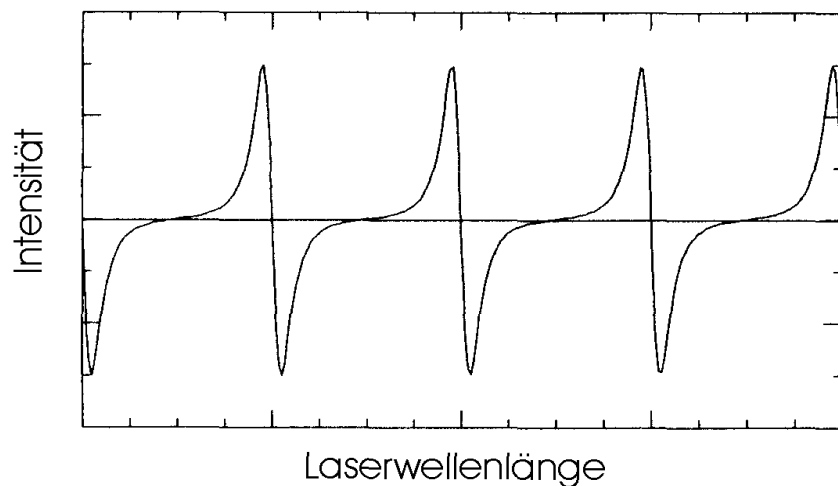


Abbildung 3-17: Erste Ableitung des Interferenzmusters und Ansteuersignal für den PI-Regler

Damit liefert das FPI eine relative Wellenlängenkalibrierung. Zur Wellenlängenstabilisierung des Lasers wird das Detektorsignal nach dem Durchgang durch das FPI im Lock-in-Verstärker in erster Ableitung nachgewiesen. Dabei ergibt sich für jedes Maximum des FPI-Signals ein Nulldurchgang in der ersten Ableitung. Die erste Ableitung wird in einen P-I-Regler gegeben, der bei Abweichung von Null ein Steuersignal an das Lasersteuergerät gibt, welches die Laserwellenlänge solange verändert, bis die erste Ableitung des FPI-Signals wieder Null ist. Durch diese Stabilisierung kann die Drift der Laserwellenlänge von $0,006 \text{ cm}^{-1}$ pro Stunde auf unter $0,0001 \text{ cm}^{-1}$ pro Stunde reduziert werden.

Im Strahlgang des FPI ist im Brewster-Winkel eine Natriumchlorid-Platte positioniert. Sie kann in einem kleinen Bereich um den Brewster-Winkel gedreht werden. Dadurch verändert sich der Strahlweg in seiner Länge minimal. Diese Eigenschaft kann zur Aufnahme eines Spektrums genutzt werden. An das Interferometer angeschlossen ist das Steuergerät AL 6001 der Firma Aero-Laser. Es steuert einen Schrittmotor im Interferometer an, der die NaCl-Platte dreht. Das Steuergerät AL 6001 wird vom Messrechner extern angesteuert.

3.12. Messrechner und Software

Ein Messrechner (Intel-PC Pentium) dient zur Steuerung der Messung und der Erfassung der Messwerte. Dazu wurde eine ADDA-Karte installiert, welche mit dem Triggereingang des Photolyselasers, dem Steuerungseingang des Fabry-Perot-Interferometers und dem Signalausgang des Lock-In-Verstärker verbunden ist. Die ADDA-Karte wird von einem im Arbeitskreis Zellner erstellten Messprogramm "TDLAS v3" angesteuert. Dieses sorgt dafür, dass die Pulse des Photolyselasers ausgelöst werden, das Spektrum einer Rotationslinie abgefahren wird und das 2f-Signal sowie die Pulsenergien aufgenommen und digitalisiert werden.

Des Weiteren ist eine Zeitmessung implementiert, bei der zeitaufgelöst (Auflösung: 1 s) eine fixe Wellenlänge gemessen wird. Hiermit können zum einen Schwankungen in der Strahlintensität des Diodenlasers sowie durch Leck oder Desorption sich aufbauende CO- und CO₂-Konzentrationen verfolgt werden.

4. Messergebnisse und Diskussion

Der Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten lag auf der Photolyse von Aceton. Der Grund hierfür ist zum einen die Tatsache, dass Aceton in der Atmosphäre das wichtigste und häufigste Keton ist, zum anderen ist zu erwarten, dass Aceton als einfachstes Keton als Modellverbindung für eine Vielzahl anderer aliphatischer Ketone dienen kann. Diese Annahme wird in den Kapiteln 4.1 und 4.2 mit der Photolyse von Methylethylketon sowie Diethylketon überprüft. Alle Photolyseexperimente wurden im Bereich des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der Ketone durchgeführt, da hier zum einen die atmosphärische Relevanz am höchsten ist und zum anderen bei niedrigen Wellenlängen (z.B. 193 nm) aufgrund der hohen Anregungsenergie keine Druckabhängigkeiten der CO-Produktquantenausbeuten zu erwarten sind.

4.1. CO- und CO₂-Quantenausbeuten in der Photolyse des Acetons

Die Messungen der CO-Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der eingesetzten Photolysewellenlänge sowie vom Druck liefern die für die in Kapitel 6 dargestellten quantendynamischen Modellrechnungen zum unimolekularen Acetylzerfall nötigen Informationen, um Aussagen zum Reaktionsmechanismus sowie der Energieverteilung in den Zerfallsprodukten und der Energieübertragung vom Acetyl-Radikal auf das Badgas machen zu können.

Die druckabhängigen CO₂-Quantenausbeuten, die parallel zu den CO-Quantenausbeuten gemessen wurden, liefern Hinweise auf die Sekundärchemie, die in Konkurrenz zum Acetylzerfall und an den Zerfallsprodukten stattfindet. Bei Ausschluss weiterer CO- oder CO₂-Quellen aus dem Methylzweig und dem Abbau des Acetons durch entstandenes OH kann die komplette Stoffbilanz des Carbonylkohlenstoffatoms im Aceton aufgestellt werden. Inwieweit diese Quellen ausgeschlossen werden können, wird in Kapitel 5 zur kinetischen Modellierung erörtert.

4.1.1. CO - Wellenlängenabhängigkeit im Bereich 240-256 nm

Um den Einfluss der absorbierten Energiemenge auf die Quantenausbeute detailliert untersuchen zu können, wurden im Bereich um 248 nm mittels eines Farbstofflasers Photolyseexperimente bei Wellenlängen von 240-256 nm mit einer Schrittweite von 2 nm durchgeführt (Abbildung 4-1). Dazu wurde der Farbstoff Coumarin 307, welcher eine Fluoreszenzemission im Wellenlängenbereich von etwa 475 – 510 nm besitzt, mit nachfolgender Frequenzverdopplung benutzt. Die Einzelpulsenergie beträgt hierbei lediglich 0,3 - 0,5 mJ, wodurch zum Erreichen der nötigen ~1000 mJ Gesamtenergie ca. 3000 Pulse aufsummiert werden mussten, was bei einer Pulsfrequenz von 2 Hz zu Photolysezeiten von etwa einer halben Stunde pro Messpunkt führt.

Es zeigt sich eine CO-Quantenausbeute von etwa 70% bei 240 nm, welche zu höheren Wellenlängen kontinuierlich abnimmt und bei 256 nm einen Wert von etwa 20% erreicht. Die Messpunkte haben einen leicht S-förmigen Kurvenverlauf, was für ein weiteres Abflachen der Kurve zu höheren bzw. niedrigeren Wellenlängen hin spricht.

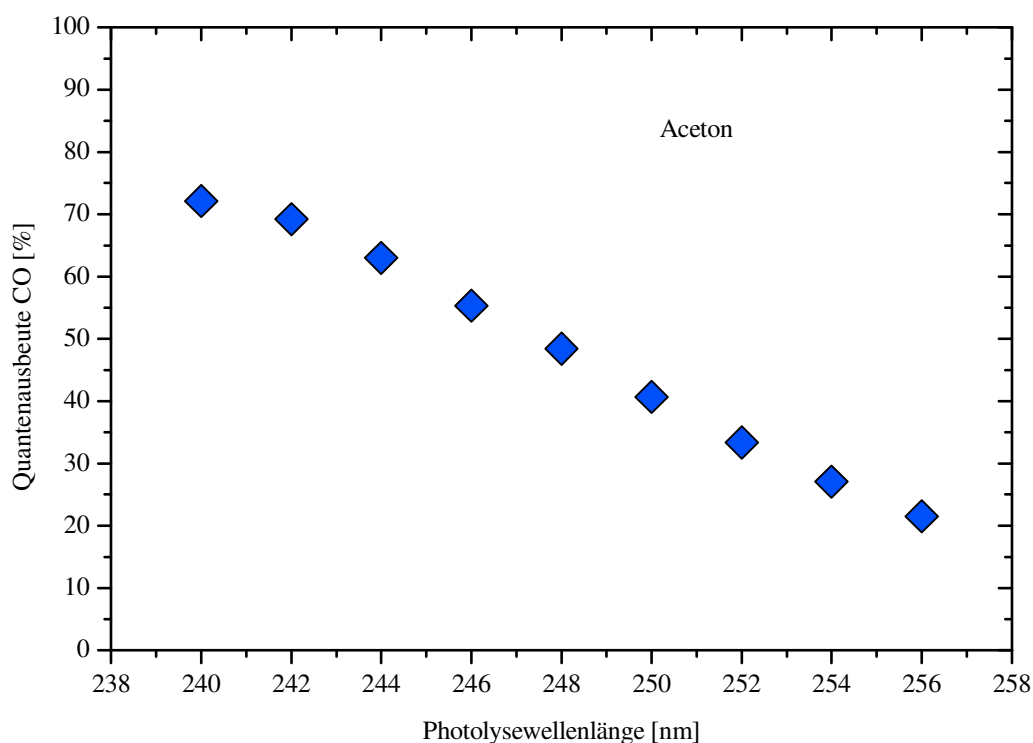


Abbildung 4-1: CO-Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der eingestrahlt Photolysewellenlänge.
Gesamtdruck 100 mbar, Acetonanteil 0,3%, Badgas 20% O₂ in N₂, Gesamtphotolyseenergie 1000 mJ

Die beobachtete Wellenlängenabhängigkeit der CO-Quantenausbeute lässt sich direkt auf Variation der Überschussenergie des beim Acetonzerfall entstehenden Acetylradikals zurückführen. Eine niedrigere Wellenlänge entspricht einer höheren Photolyseenergie. Wenn die Verteilung der Photolyseenergie nach der Bindungsspaltung auf die Translationsenergie der Produkte sowie die innere Energie der Produkte sich bei unterschiedlichen Photolyseenergien nicht grundlegend ändert, dann bekommt das Acetyl-Radikal bei der niedriger Photolysewellenlänge eine höhere Überschussenergie, womit die Zerfallsgeschwindigkeit zu $\text{CO} + \text{CH}_3$ schneller wird. Die Geschwindigkeit der Desaktivierung wurde nicht variiert, da der Badgasdruck bei allen Messungen jeweils 100 mbar betrug. Somit lässt sich erklären, warum bei niedrigen Photolysewellenlängen die CO-Bildung bevorzugt im Vergleich zur konkurrierenden Desaktivierung und CO_2 -Bildung stattfindet.

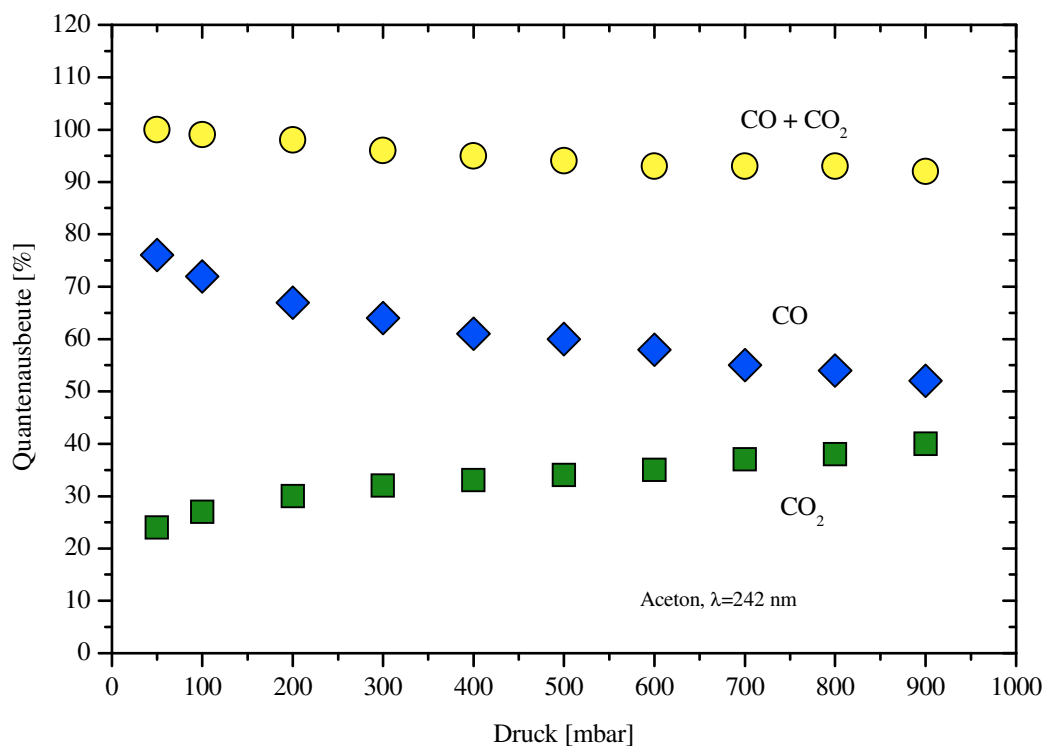
4.1.2. CO und CO_2 - Druckabhängigkeit im Wellenlängenbereich von 242-308 nm

Um den Einfluss des Badgasdruckes auf die Produktquantenausbeuten von CO und CO_2 genauer untersuchen zu können, wurde bei konstanter Photolysewellenlänge von zuerst 242 nm (Abbildung 4-2) der Gesamtdruck der Photolysemischung variiert. In zwei Messreihen wurde dabei die Quantenausbeuten von CO bzw. CO_2 bestimmt. Es zeigt sich für die CO-Quantenausbeute ein kontinuierlich fallender Wert mit steigendem Druck, der bei 50 mbar etwa 76% beträgt, bei 900 mbar noch etwa 52%. Bei der CO_2 -Quantenausbeute zeigt sich der entgegengesetzte Trend. Sie steigt mit höherem Druck an. Bei 50 mbar beträgt sie etwa 24%, bei 900 mbar etwa 37%.

Als weiterer Wert wurde die Summe aus CO- und CO_2 -Quantenausbeute ebenfalls eingetragen. Sie ist relativ konstant und liegt über den gesamten Druckbereich etwa zwischen 92-100%.

Bei der Acetonphotolyse können zwei Prozessschritte auftreten, durch die sich eine Druckabhängigkeit der Produktquantenausbeuten ergeben. Dies ist zum einen die Löschung des angeregten Acetons direkt nach Absorption des Photons. Wie im Kapitel über die Photophysik des Acetons bereits ausgeführt, erfolgt die primäre elektronische Anregung von S_0 nach S_1 . Danach wäre ein Zerfall von S_1 aus möglich, oder ein Übergang nach T_1 und dann der Zerfall in die Fragmente. Je nach Lebensdauer und Zerfallsgeschwindigkeit besteht hier die Möglichkeit der

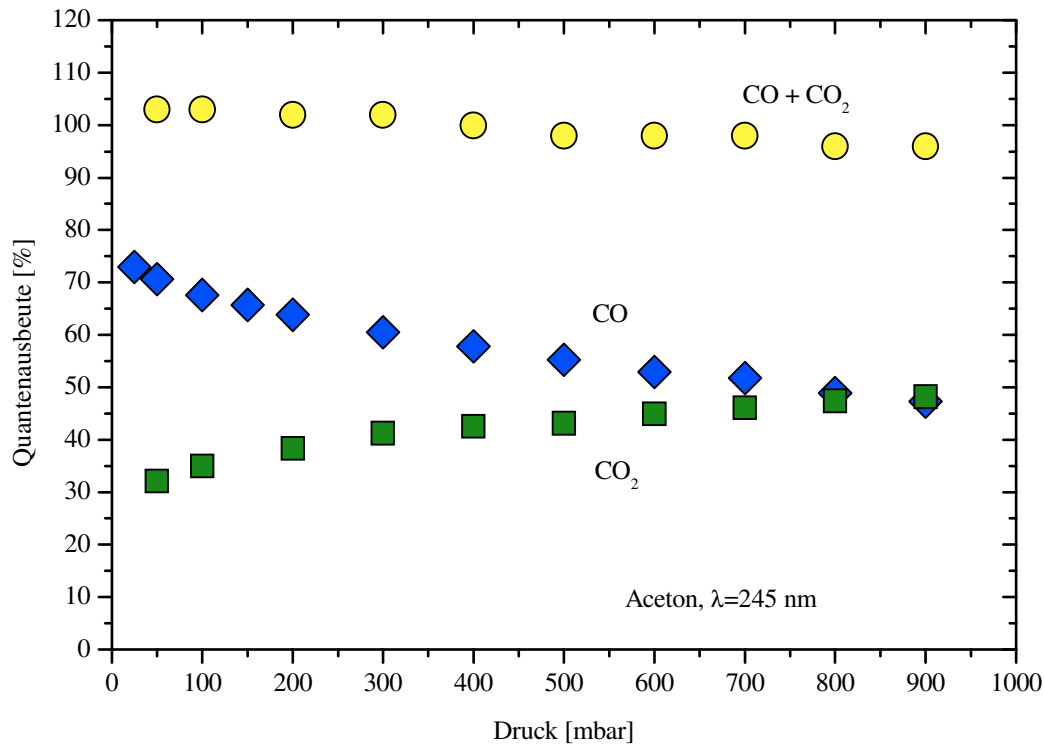
stoßinduzierten Löschung des angeregten Acetons. Diese wird umso wahrscheinlicher, je höher der Druck und damit die Stoßzahl ist. Die zweite Druckabhängigkeit ergibt sich nach dem Zerfall des Acetons in Acetyl und Methyl aus der nun bestehenden Möglichkeit, dass das schwingungsangeregte Acetyl ebenfalls zerfällt. Der Zerfall des Acetyls in CO und Methyl konkurriert mit der stoßinduzierten Desaktivierung des Acetyls. Das thermalisierte Acetyl reagiert mit Sauerstoff und dann zum überwiegenden Teil in weiteren Schritten zu CO₂. Daher sollte sich eine Desaktivierung des Acetyls in einer mit steigendem Druck sinkenden CO-Ausbeute und einer im Gegenzug steigenden CO₂-Ausbeute zeigen. Wenn dagegen das angeregte Aceton gelöscht würde, dann muss die Summe beider Produktquantenausbeuten mit steigendem Druck sinken.



**Abbildung 4-2: CO- und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 242 nm, Badgas 20% O₂ in N₂,
CO: Acetonanteil 0,5%, Gesamtphotolyseenergie 250 mJ,
CO₂: Acetonanteil 0,4%, Gesamtphotolyseenergie 1400 mJ**

Da hier die Summe der CO- und CO₂-Quantenausbeuten konstant bleibt, kann geschlossen werden, dass hier die zunehmende Thermalisierung des schwingungsangeregten Acetylradikals mit steigendem Druck beobachtet werden kann. Da die Summe der CO- und CO₂-Quantenausbeuten

der Quantenausbeute des angeregten Acetyls entspricht, ergibt sich diese zu näherungsweise Eins. Dies entspricht ebenfalls der Primärquantenausbeute der Acetonphotolyse.



**Abbildung 4-3: CO- und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 245 nm, Badgas 20% O₂ in N₂,
CO: Acetonanteil 0,5%, Gesamtphotolyseenergie 150 mJ,
CO₂: Acetonanteil 0,4%, Gesamtphotolyseenergie 1000 mJ**

In einer weiteren Messreihe mit einer Photolysewellenlänge von 245 nm (Abbildung 4-3) unter Beibehaltung aller anderen Parameter zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei 242 nm. Die CO-Quantenausbeute sinkt von 73% bei 25 mbar auf 47% bei 900 mbar. Gleichzeitig steigt die CO₂-Quantenausbeute von 32% bei 50 mbar auf 48% bei 900 mbar an. Die Summe beider Quantenausbeuten beträgt über den gesamten Druckbereich 96-103%.

Im Vergleich der beiden Wellenlängen liegen die CO-Quantenausbeuten bei 242 nm bei gleichem Druck immer höher als die CO-Quantenausbeuten bei 245 nm. Umgekehrt liegen die CO₂-Quantenausbeuten bei 242 nm bei gleichem Druck immer niedriger als die CO₂-Quantenausbeuten bei 245 nm.

Die Interpretation der Messdaten bei 245 nm führt zu demselben Schluss wie bei 242 nm. Es wird die Thermalisierung des angeregten Acetylradikals beobachtet, wobei durch die erhöhte Photolysewellenlänge und die damit niedrigere Energie das Niveau des erzeugten CO etwas niedriger und das Niveau des erzeugten CO₂ etwas höher ist. Die Quantenausbeuten der Acetylbildung sowie der Acetonphotolyse liegen bei Eins.

Auch in den Photolysemessungen bei 248 nm (Abbildung 4-4) zeigt sich derselbe Trend der Messwerte. Die CO-Quantenausbeuten sind im Vergleich zu den niedrigeren Wellenlängen der vorangegangenen Experimente weiter gesunken, während die CO₂-Quantenausbeuten im gleichen Maße ansteigen. Die Summe der Quantenausbeuten beträgt ähnlich wie zuvor über den gesamten Druckbereich 100-106%.

Es wird mit steigendem Druck eine zunehmende Thermalisierung des angeregten Acetyls beobachtet. Durch die wiederum etwas niedrigere Photolyseenergie ist das Niveau des CO niedriger als bei 242 und 245 nm. Die Quantenausbeuten von Acetyl und Aceton liegen bei 100%.

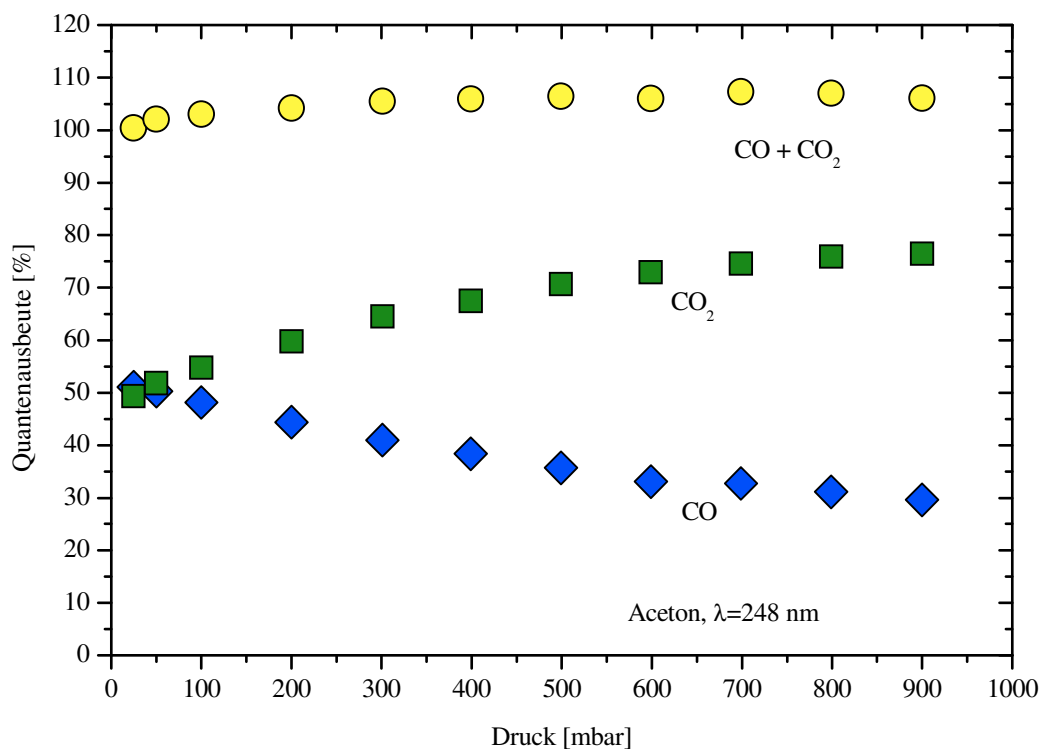


Abbildung 4-4: CO- und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 248 nm, Badgas 20 % O₂ in N₂,
CO: Acetonanteil 0,4 %, Gesamtphotolyseenergie 300 mJ,
CO₂: Acetonanteil 0,1 %, Gesamtphotolyseenergie 2000 mJ

Bei der Photolyse bei 280 nm (Abbildung 4-5) ist zu sehen, dass die CO-Quantenausbeuten im gesamten Druckbereich sehr klein sind. Nur bei einem Druck kleiner 50 mbar entstehen noch nennenswerte CO-Mengen. Die CO₂-Quantenausbeuten sind gestiegen, aber nicht so stark, als dass die Summe der Quantenausbeuten 100% erreichen würde. Vielmehr zeigt die Summe der Quantenausbeuten, die nun fast vollständig aus der CO₂-Quantenausbeute besteht, einen Abfall zu hohen ($p > 400$ mbar) Drücken. Sie erreicht bei 50-300 mbar einen maximalen Wert von etwa 76%. Dies ist die primäre Quantenausbeute der Acetonphotolyse, die demnach nicht mehr bei eins liegt, wie noch bei 248 nm. Der Abfall der Summe der Produktquantenausbeuten zu höheren Drücken wird dadurch verursacht, dass die Lebensdauer des angeregten Acetons so groß geworden ist, dass die Löschung des Acetons durch Badgasstöße mit dem Zerfall konkurrieren kann. Das durch den Acetonzerfall gebildete Acetyl ist wiederum nur schwach angeregt und kann ebenfalls durch das Badgas thermalisiert werden und reagiert fast vollständig zu CO₂ weiter.

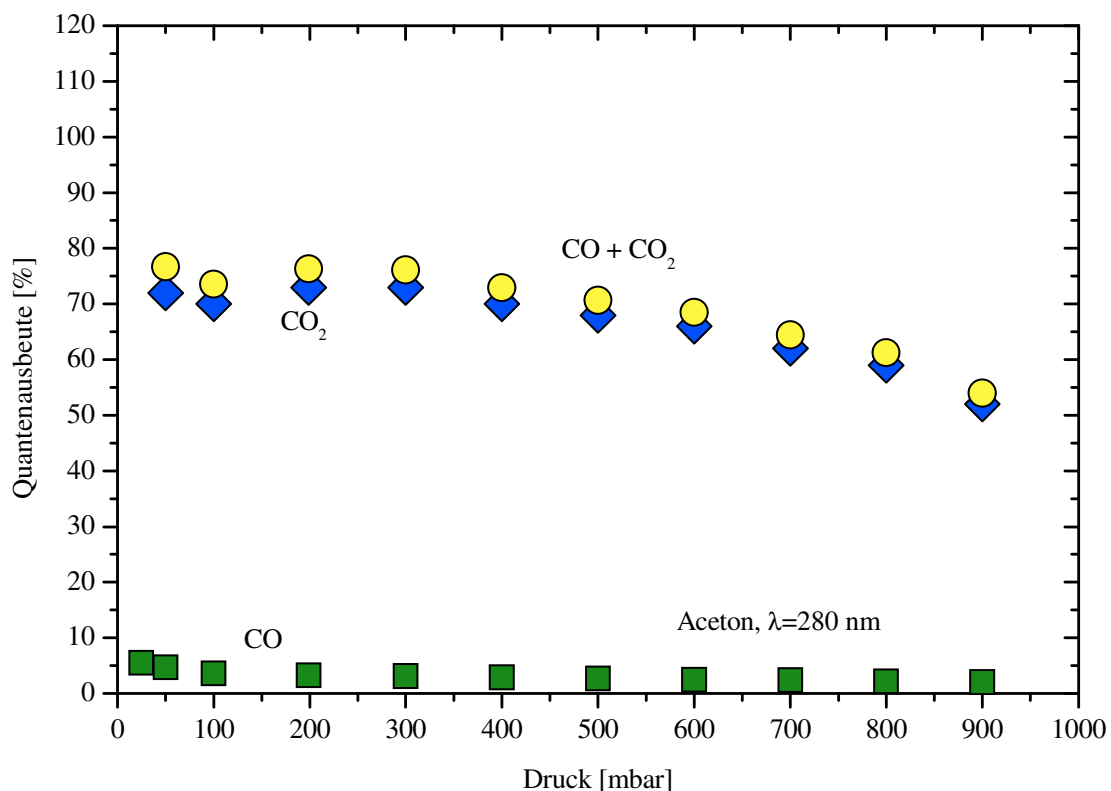


Abbildung 4-5: CO- und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 280 nm, Badgas 20 % O₂ in N₂,
 CO: Acetonanteil 0,4%, Gesamtphotolyseenergie 600 mJ,
 CO₂: Acetonanteil 0,05-0,5%, Gesamtphotolyseenergie 500-2000 mJ

Bei der Photolyse bei 308 nm (Abbildung 4-6) ist keine CO-Produktion zu beobachten. Die CO₂-Quantenausbeuten sinken mit steigendem Druck fast auf Null ab. Der Effekt, der bereits bei 280 nm zu beobachten war, ist hier noch stärker sichtbar. Die primäre Acetonquantenausbeute liegt nur noch etwa bei etwas mehr als 40%, dabei ist das angeregte Aceton langlebig genug, um bei steigendem Druck durch das Badgas gelöscht zu werden, so dass nur ein kleiner Teil zu Acetyl zerfällt, welches wiederum vollständig mit O₂ zu CO₂ weiterreagiert.

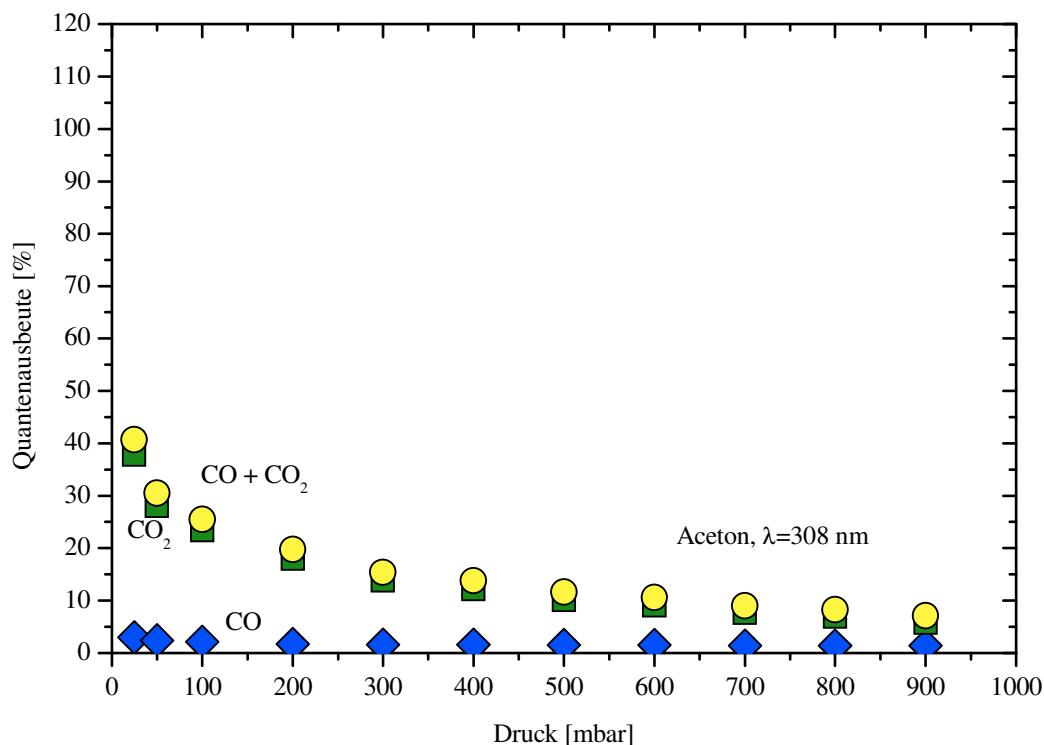


Abbildung 4-6: CO- und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 308 nm, Badgas 20% O₂ in N₂,
CO: Acetonanteil 0,5%, Gesamtphotolyseenergie 1700 mJ,
CO₂: Acetonanteil 0,5%, Gesamtphotolyseenergie 1500 mJ

In einem weiteren Experiment (Abbildung 4-7) wurde die CO-Quantenausbeute bei 308 nm Photolyse bestimmt, wobei der Sauerstoffanteil in der Photolysemischung maximal 10 ppm (Verunreinigungen und Lecks) betrug. Es zeigt sich eine mit dem Druck ansteigende Quantenausbeute mit einem gemessenen Maximalwert von 14% bei 600 mbar. Dieser Effekt kann vermutlich auf den thermischen Zerfall des Acetyl-Radikals zurückgeführt werden. Eine Modellierung dieser Photolysebedingungen in Kapitel 5.3 ergab eine nennenswerte Bildung von CO

aus thermalisiertem Acetyl. Übereinstimmend mit der Messung steigt die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls mit dem Druck. Eine Reaktion an der Wand der Photolysezelle kann aufgrund der geringen Lebensdauer des Acetyl-Radikals sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden.

Bei dem angegebenen Sauerstoffanteil von maximal 10 ppm reicht dieser nicht dazu aus, alles entstehende Acetyl in Acetylperoxy-Radikale umzuwandeln, wodurch der langsame thermische Zerfall an Bedeutung gewinnt. Weitere Verlustprozesse sind die Radikal-Radikal-Rekombinationen zu Ethan, Biacetyl und Aceton.

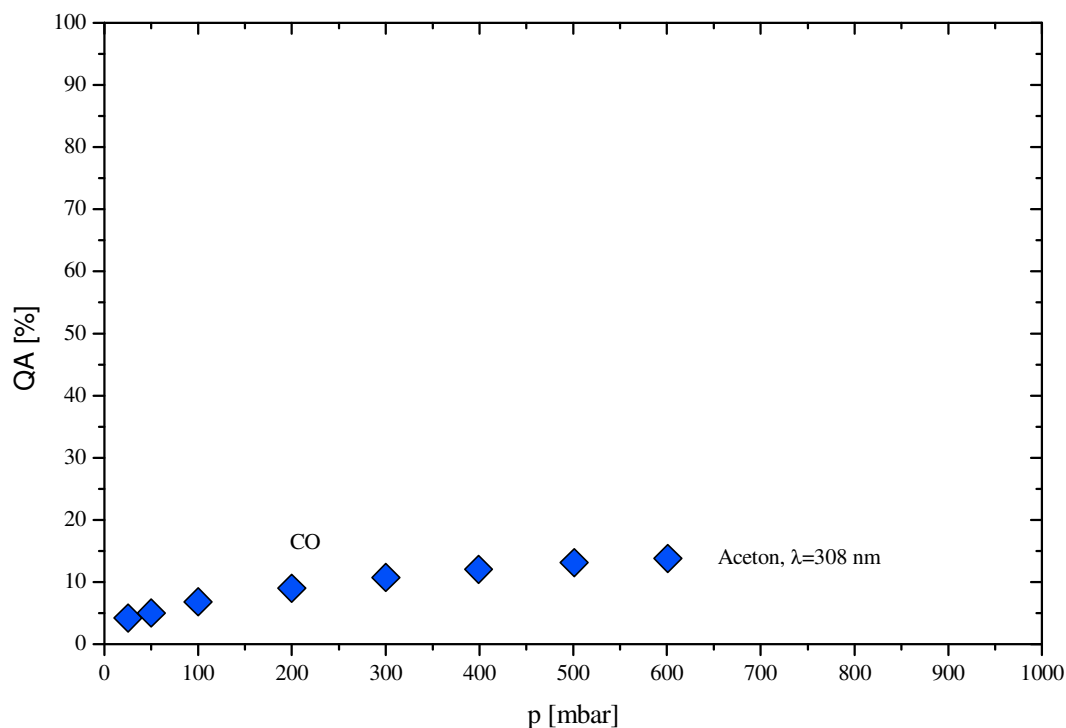


Abbildung 4-7: CO-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 308 nm, Badgas N₂ (max. 10 ppm O₂), Acetonanteil 0,5%, Gesamtphotolyseenergie 3000 mJ

4.1.3. CO - Druckabhängigkeit bei 248 nm unter Variation des Badgases

Die Messung der Druckabhängigkeit der CO-Quantenausbeuten in verschiedenen Badgasen zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Art der Badgasmoleküle. Einatomige Edelgase wie Helium, Krypton oder Argon bewirken mit steigendem Druck eine relativ schwache Thermalisierung des schwingungsangeregten Acetylradikals.

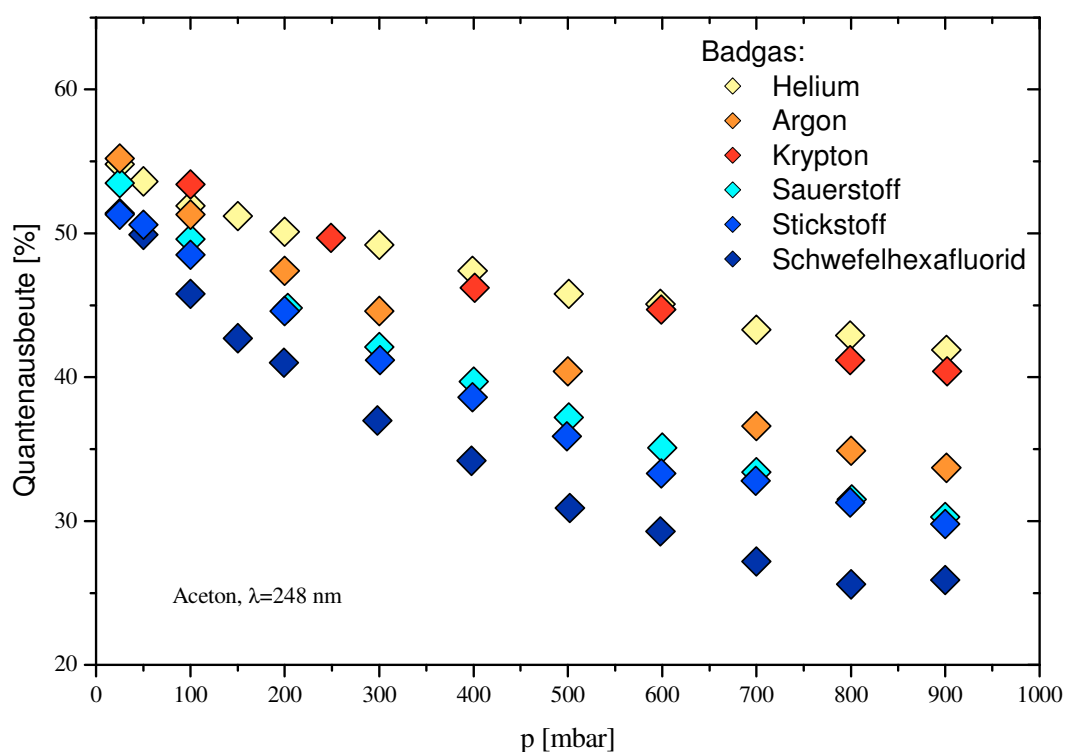


Abbildung 4-8: CO-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck für verschiedene Badgase.

Photolysewellenlänge 248 nm, weitere Parameter: siehe nachfolgende Tabelle

Badgas	x(Aceton)	Σ (Photolyseenergie)
He	0,3%	1100 mJ
Ar	0,1%	1700 mJ
Kr	0,3%	1100 mJ
O ₂	0,1%	1700 mJ
N ₂	0,4%	300 mJ
SF ₆	0,3%	900 mJ

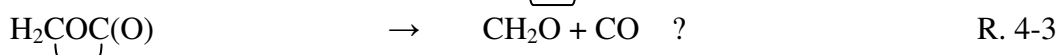
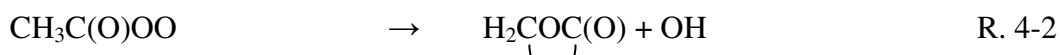
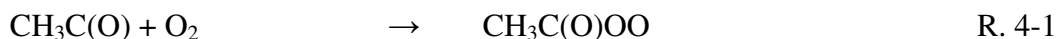
Da die korrespondierenden CO_2 -Quantenausbeuten nicht gemessen wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil der Löschung schon auf der Stufe des angeregten Acetons stattgefunden hat. Die Masse des Badgasmoleküls spielt bei der Effektivität der Thermalisierung keine Rolle. Die zweiatomigen Gase Stickstoff und Sauerstoff besitzen gegenüber den Edelgasen eine höhere Desaktivierungseffektivität. Die stärkste Thermalisierung erfolgt durch das Badgas Schwefelhexafluorid SF_6 , welches zwar die höchste molekulare Masse hat, vor allem aber über 6 Bindungen verfügt. Daraus lässt sich schließen, dass die Energie des angeregten Acetyls in Form von Schwingungsenergie abgeführt wird. Diese kann beim Stoß mit Badgasmolekülen besser übertragen werden, wenn der Stoßpartner ebenfalls über mehrere Schwingungsfreiheitsgrade verfügt. Aufgrund der identischen Bindungen wäre ein weiteres Acetyl-Radikal aufgrund von Resonanzenergieaustausch ein besonders guter Stoßpartner für das angeregte Acetyl. Dessen Konzentration ist aber sehr gering, so dass die Stoßwahrscheinlichkeit sehr klein ist. Auch die Konzentration des Acetons im Badgas beträgt nur 0,3%, das heißt, nur jeder 300ste Stoß würde mit dem Aceton möglich sein. Unter der Annahme, dass die Überschussenergie des Acetyls mit wenigen Stößen übertragen wird, verlieren somit Aceton und Acetyl ihre Bedeutung als Stoßpartner.

4.1.4. Variation des Sauerstoffgehalts bei 248 nm

Die CO-Quantenausbeuten im Druckbereich unter 100 mbar wurden auf eine Abhängigkeit von der O₂-Konzentration hin untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die CO-Quantenausbeute bei Zugabe von 1,6% O₂ im Gegensatz zur sauerstofffreien (<10ppm) Photolyse um ca. 3% absolut ansteigen (Abbildung 4-9). Die Größe dieses Anstiegs ist deutlich kleiner als die Genauigkeit der Messungen (siehe Kap. 3.2: Fehlerrechnung). Es könnte sich aber um einen realen Effekt handeln, bei dem aus der Reaktion des Acetyl mit Sauerstoff CO gebildet wird.

Grundlage für diese Annahme bilden die Ergebnisse von Blitz et. al. [2002], die die bekannte Reaktion Acetyl + O₂ -> OH (+ Produkte) benutzt haben, um das Acetyl-Radikal indirekt über LIF-Messungen des gebildeten OH nachweisen zu können. Obwohl neben OH (R. 4-2) bis jetzt noch keine weiteren Produkte aus dem Zerfall des Acetylperoxy-Radikals aus R. 4-1 nachgewiesen wurden [Devolder et al. 2006], wäre hier ein Beitrag (R. 4-3) zur CO-Quantenausbeute denkbar.

Kovacs et al. [2007] stellen eine Übersicht über die bis jetzt in der Literatur bekannten druckabhängigen OH-Quantenausbeuten der Reaktion Acetyl + O₂ vor. Demnach stellt die OH-Bildung im Bereich unter 10 mbar den Hauptkanal dar, bei Drücken über 100 mbar beträgt sein Anteil je nach Quelle maximal 25% und sinkt bis 1000 mbar auf Null ab (Abbildung 4-10). Messungen im Arbeitskreis Zellner durch A. Hoffmann ergaben für z.B. 70 mbar eine OH-Quantenausbeute von 10%. Dies deckt sich mit den niedrigeren Quantenausbeuten der Abbildung von Tyndall et. al. [1997], Kovacs et. al. [2007] und Talukdar et. al. [2006]. Die in Kapitel 4.1.3 gezeigten Messungen der CO-Ausbeuten in verschiedenen Badgasen beweisen, dass zumindest im Bereich von 50-900 mbar im Rahmen der Messgenauigkeit kein Einfluss dieses Reaktionskanals sichtbar ist.



Weiterhin wurden einige Messungen durchgeführt, bei denen die CO₂-Quantenausbeuten ohne Zugabe von O₂ zum Photolysegemisch gemessen wurden. Hierbei sind die CO₂-Quantenausbeuten nicht Null, aber sehr klein und resultieren aus O₂-Verunreinigungen, die im benutzten Badgas N₂ der Reinheit 5.0 in einer Größenordnung von wenigen ppm vorhanden sind sowie aus Leckagen des Gasdosiersystems, durch die Raumluft eindringt.

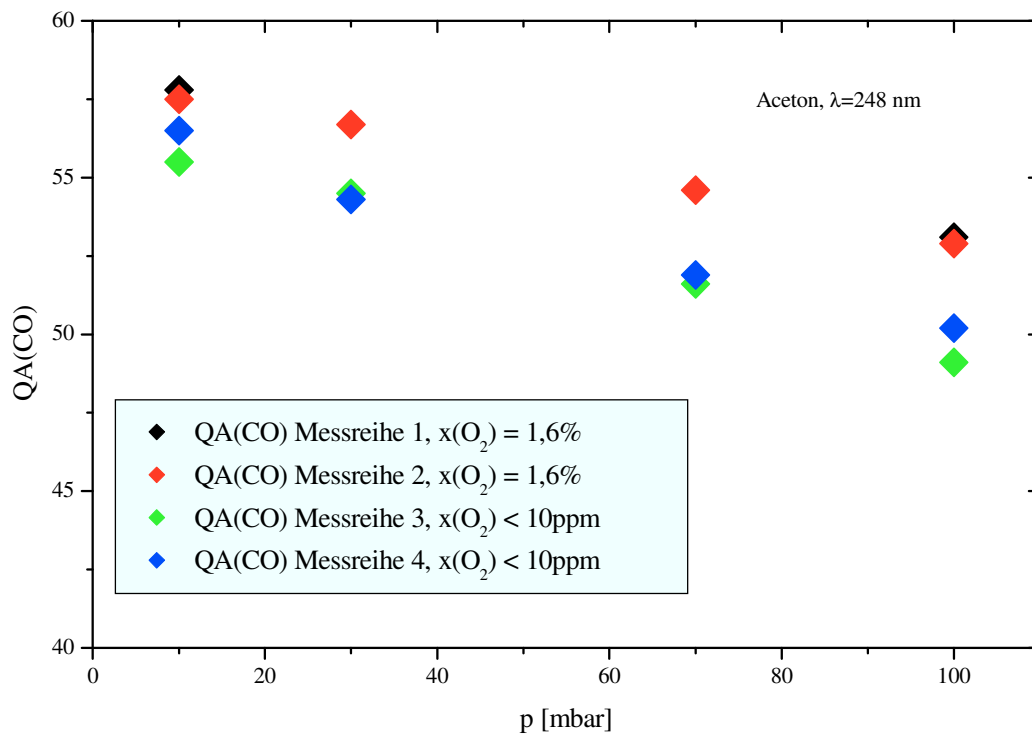


Abbildung 4-9: CO-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck für verschiedene O_2 -Anteile.
Weitere Parameter: Photolysewellenlänge 248 nm, Acetonanteil 0,1-0,4%, Photolyseenergie 300-1000 mJ

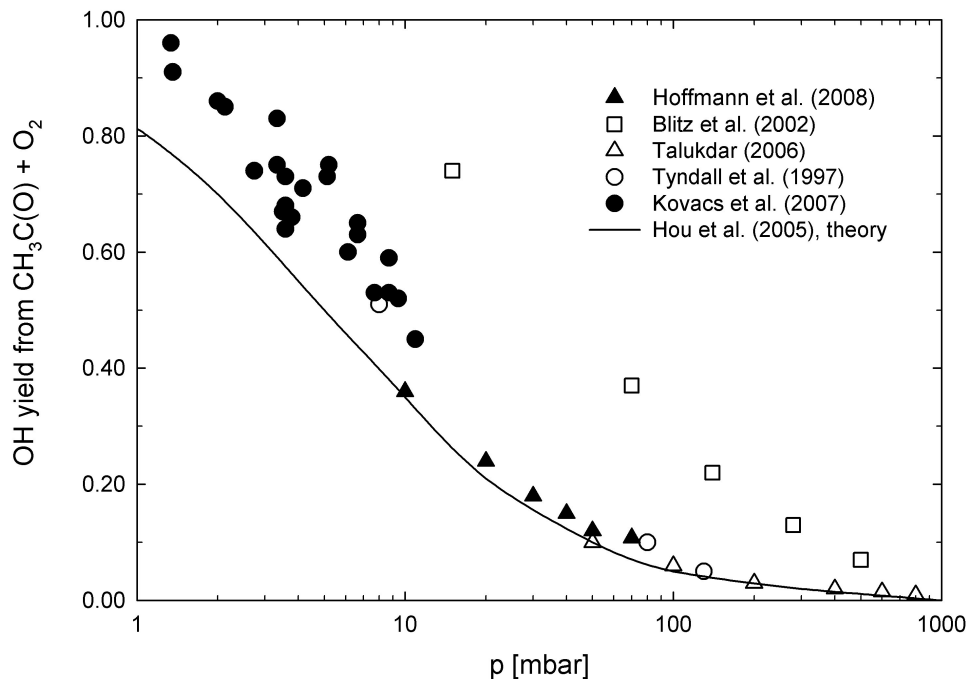


Abbildung 4-10: OH-Quantenausbeuten aus der Reaktion des Acetyl-Radikals mit Sauerstoff in Abhängigkeit vom Gesamtdruck, entnommen aus Hoffmann et. al. [2008 in Vorbereitung]

4.1.5. Vergleich mit Literaturdaten

Quantenausbeuten des Acetonverbrauchs sowie der Produktbildung in der Acetonphotolyse unter atmosphärischen Bedingungen sowie in sauerstofffreien Gasgemischen werden seit über 50 Jahren durchgeführt (siehe Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Literaturdaten zur Messung der Quantenausbeuten bei der Acetonphotolyse unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Autor	T [°C]	p (Ac) [mbar]	p (O ₂) [mbar]	p (ges) [mbar]	Wellenlänge [nm]	φ (CO)*	φ (CO ₂)*
Marcotte 1952	25	200	0,3	200	313	0,04	0,2
Osborne 1961	30	60	260	320	313	0,1	0,55
Kirk 1962	25	100	1,3	1000	280	0,14	0,72
	25	100	1,3	1000	313	0,02	0,21
Pearson 1963	36	200	0,2	200	254	0,46	1,65
	36	200	0,2	200	313	0,07	0,21
Gandini 1977	21	18	0	18	240-305	0,64-0,03	-
Foley 1982	28	1-10	28	1000	280	-	0,48
	28	1-10	28	1000	313	-	0,13
Gardner 1984	25	0,5	200	1000	279-313	0,02	0,07
Meyrahn 1986	22	0,001	200	1000	250-330	0,48-0,03	1,59-0,11
Horowitz 1991	25	7-120	0	10-124	285-313	0,11-0,03	-
Gierczak 1998	25	2-10	30-200	150-1000	248-337	-	1,0-0,01
Blitz 2006	25				250-320	0,63-0,01	-

* bei Messungen mit Variation der Wellenlänge Angabe eines Ausbeutebereichs

Bis in die 60er Jahre sind allerdings nur einzelne Werte für bestimmte Wellenlängen vorhanden, die durch jeweils unterschiedliche Konzentrationen und Drücke nicht gut zu vergleichen sind. Auch wurden sehr hohe Acetonkonzentrationen verwendet, da die Produktanalyse nicht empfindlich genug war. Dadurch kommt es zu einer vielfältigen Sekundärchemie, die es schwierig macht, die Verlässlichkeit der Ergebnisse für einzelne Reaktionsschritte zu beurteilen. Hiervon sind

insbesondere die CO₂-Quantenausbeuten betroffen, da dieses erst durch die Sekundärchemie gebildet wird.

Eine erste größere Studie wurde von Gandini et al. [1977] durchgeführt, die in einem sauerstofffreien System die CO-Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Photolysewellenlänge bestimmt haben. Obwohl ihre Messungen bei niedrigerem Druck (18 mbar statt 100 mbar) erfolgten, ist ersichtlich, dass sie mit den Ergebnissen dieser Arbeit, wie in Abbildung 4-11 zu sehen ist, übereinstimmen, da die Quantenausbeuten zwischen diesen beiden Drücken nur um wenige Prozent absolut variieren.

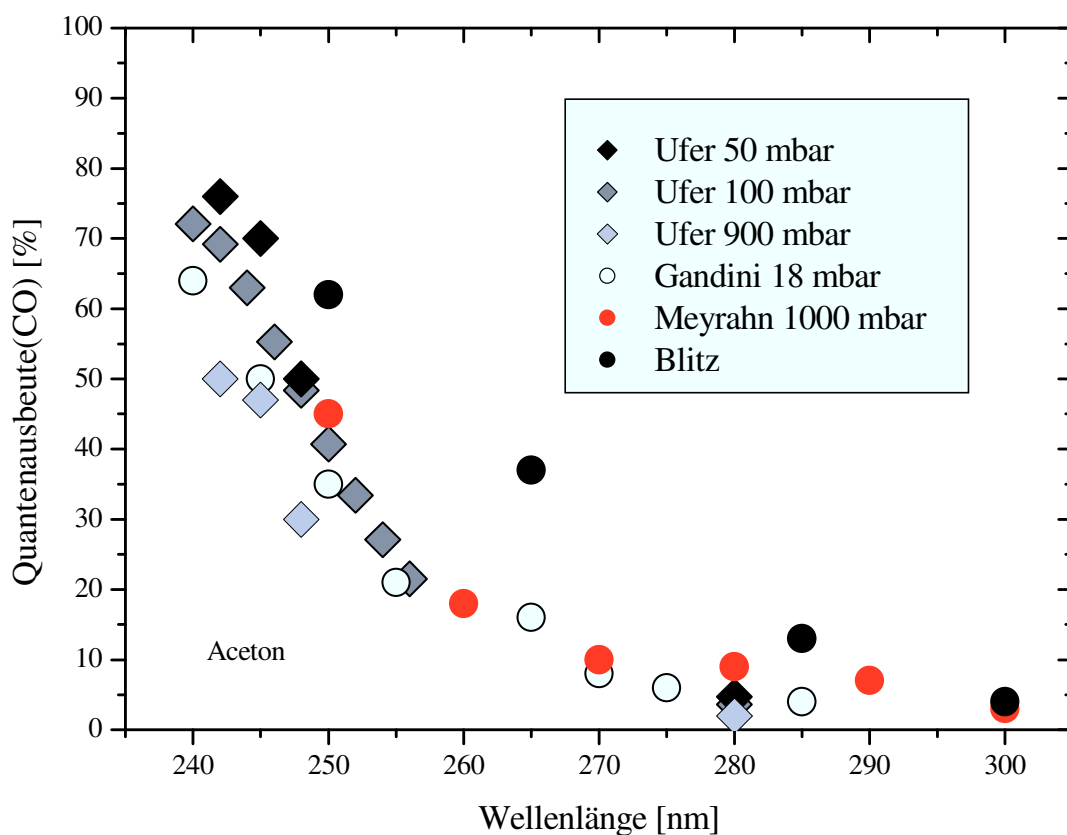


Abbildung 4-11: Vergleich der Wellenlängenabhängigkeit der CO-Quantenausbeuten von [Gandini, et al. 1977],[Meyrahn et al. 1986] und dieser Arbeit

Gardner et al. [1984] haben eine umfangreiche Studie durchgeführt, bei der im Wellenlängenbereich von 279-313 nm die Aceton-, CO- und CO₂-Quantenausbeuten bei unterschiedlichen Drücken bestimmt wurden. Auch sie haben, wie in dieser Arbeit bestätigt wurde, in diesem Wellenlängenbereich keine nennenswerte CO-Produktion feststellen können. Allerdings

fanden sie unabhängig von der Wellenlänge CO₂- und Acetonquantenausbeuten von maximal 15% bei niedrigem Druck (<100 mbar) und minimal 7% bei hohem Druck (300-700 mbar). Diese Ergebnisse widersprechen den Ergebnissen aller anderen Gruppen.

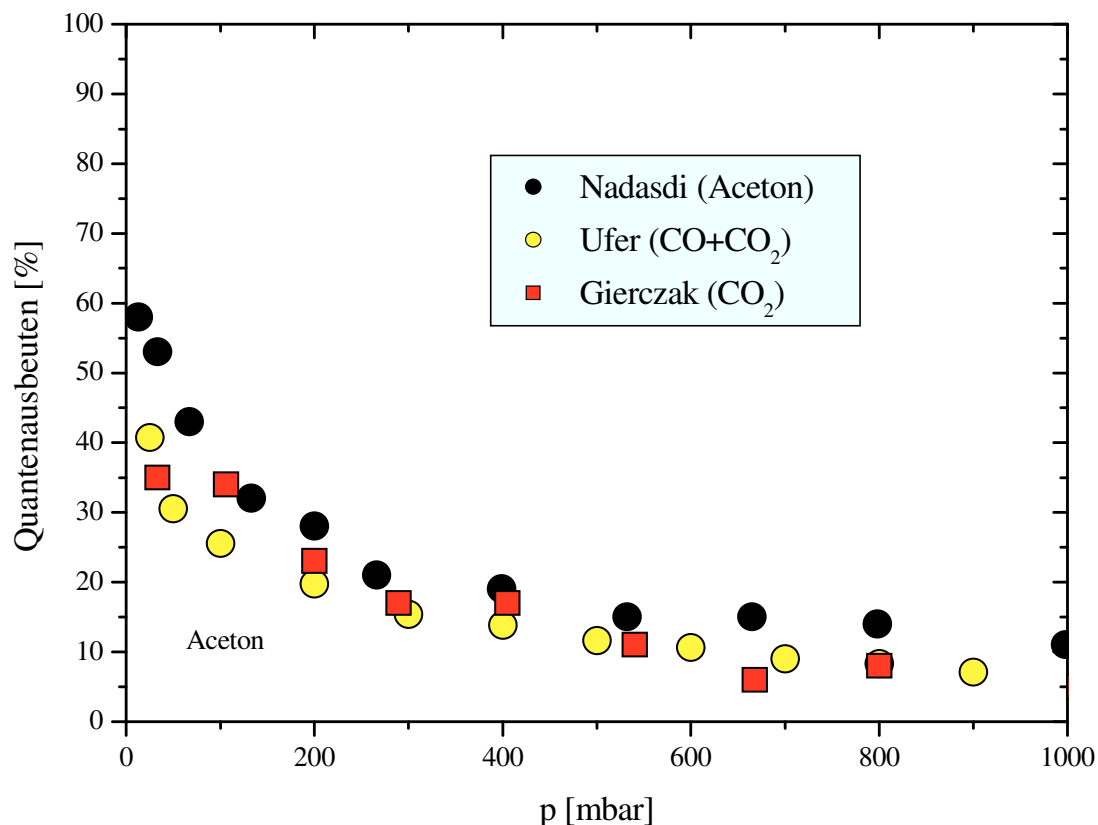


Abbildung 4-12: Vergleich der Druckabhängigkeit der Acetonphotolyse- bzw. CO₂-Quantenausbeuten bei 308 nm von Nadasdi et al. [2007], Gierczak, et al. [1998] und dieser Arbeit

Meyrahn, et al. [1986] haben jeweils bei 1000 mbar und im Wellenlängenbereich 250-330 nm Mischungen von 150 ppm Aceton in Luft photolysiert. Trotz der niedrigen Acetonkonzentration kam es bei diesen Versuchen den Autoren zufolge zu einer Sekundärchemie, die zur CO₂-Produktion führte. So beträgt bei 250 nm die Summe aus $\phi(\text{CO}_2) + \phi(\text{CO}) = 2$. Bei 300 nm wurde eine Druckabhängigkeit der CO₂-Quantenausbeute vermessen. Hierbei stieg diese von 0,27 bei 1000 mbar auf 1,35 bei 0 mbar (extrapoliert) an. Auch die CO-Quantenausbeuten sind höher, als sie in dieser vorliegenden Arbeit gemessen wurden, z.B. Meyrahn: 250 nm, 1000 mbar, $\phi(\text{CO}) = 0,46$. Ufer: 248 nm, 900 mbar, $\phi(\text{CO}) = 0,29$. Sie könnten durch die Photolyse von Formaldehyd als

Reaktionsprodukt verfälscht worden sein. Der Abfall von ϕ (CO) mit höherer Wellenlänge ist aber in seinem Verlauf analog.

Gierczak, et al. [1998] haben erstmals eine umfangreiche Studie vorgenommen, in der neben der Wellenlänge (248-337 nm) auch der Photolysedruck (150-1000 mbar) variiert wurde. Es wurden die Aceton- und CO₂-Quantenausbeuten gemessen. Nach ihren Ergebnissen ist ϕ (Ac) bei Wellenlängen unterhalb ~280 nm unabhängig vom Druck immer Eins. Bei höheren Wellenlängen sinkt ϕ (Ac) mit steigendem Druck (Abbildung 4-12) und entspricht gleichzeitig ϕ (CO₂), wie diese Arbeit es auch bestätigt. Bei Wellenlängen höher 282 nm stimmen auch die gemessenen ϕ (CO₂) gut mit den Werten dieser Arbeit überein. Allerdings werden dort auch bei 248 und 266 nm CO₂-Quantenausbeuten gemessen, die den Aceton-Quantenausbeuten entsprechen. Bei vollständiger Kohlenstoffbilanz würde dies bedeuten, dass kein CO entstanden sein kann. Da dies sehr unwahrscheinlich ist, kann davon ausgegangen werden, dass auch hier die CO₂-Quantenausbeuten durch eine Sekundärchemie vergrößert wurde.

North et al. [1994] haben Acetyl aus der Photolyse von Acetylchlorid gewonnen und dabei untersucht, wie groß der Anteil ist, der spontan zu CO und CH₃ dissoziiert. Hierbei ergab sich eine CO-Ausbeute von 0,35. Durch den anderen Vorläufer ist dieser Wert aber nicht mit der Acetylerzeugung aus der Acetonphotolyse zu vergleichen.

Die Acetonquantenausbeute ist auch von Aloisio et al. [2000] unter Variation des Wasserdampfgehaltes der Photolysemischung gemessen worden. Dabei fanden sie bei 248 nm eine von 1 auf 0,6 herabgesetzte Acetonquantenausbeute bei Zugabe von 12 mbar Wasser, bei 308 nm eine von 0,3 auf 0,05 sinkende Acetonausbeute ebenfalls bei Zugabe von 12 mbar H₂O.

Dieses Experiment ist von Nadasdi, et al. [2007] wiederholt worden. Sie konnten dieses Ergebnis nicht bestätigen, sondern fanden bei 248 nm eine druckunabhängige Acetonquantenausbeute von 1, wie sie auch in dieser Arbeit gefunden wurde sowie bei 308 nm eine druckabhängige Acetonquantenausbeute von 0,58-0,11 (Abbildung 4-12).

Blitz et al. [2006] haben mittels LIF das OH-Radikal als sekundäres Zwischenprodukt in der Acetonphotolyse gemessen. Es wird in der Reaktion von thermalisiertem CH₃CO + O₂ gebildet und kann so als Nachweis für Acetyl genutzt werden. Der Anteil an Acetyl, der nicht thermalisiert und zu OH weiterreagiert, muss demnach vorher spontan zu CO zerfallen sein. So lässt sich mit bekannter Acetonprimärquantenausbeute aus der Acetylausbeute die CO-Ausbeute indirekt berechnen. Blitz et. al. haben die CO-Ausbeute mit den auf Nulldruck extrapolierten Acetylausbeuten gerechnet. Damit ignorieren sie die von Somnitz et al. [2005] festgestellte Druckabhängigkeit. Sie können mit ihrer Messmethode aber nur schwer eine Acetylausbeute für

verschiedene Drücke angeben, da die Reaktion Acetyl + O₂ selbst wiederum eine druckabhängige Geschwindigkeitskonstante besitzt.

Die CH₃-Quantenausbeuten in der Acetonphotolyse wurden druckabhängig von Khamaganov et al. [2007] bei den Wellenlängen 248 und 266 nm bestimmt. Die Subtraktion der Quantenausbeute für die Methylgruppe, die in der primären Acetonspaltung entsteht, ergibt die Quantenausbeute der Methylgruppe, die durch Spaltung des Acetyls entsteht und entspricht damit der CO-Ausbeute. Es ergeben sich bei 248 nm Werte von 1,45 bei 25 mbar bis 1,1 bei 900 mbar während bei 266 nm die Methylausbeuten druckunabhängig bei ~0,9 liegen, was der Tatsache entspricht, dass das Acetyl bei 266 nm nicht mehr genügend Energie enthält, um dissoziieren zu können. Diese Ergebnisse stimmen insbesondere bei niedrigem Druck mit den Messungen in dieser Arbeit überein, wobei allerdings bei höherem Druck die CO-Ausbeute bei Khamaganov deutlich steiler abfällt.

4.2. CO- und CO₂-Quantenausbeuten in der Photolyse von MEK

4.2.1. CO und CO₂ - Druckabhängigkeit bei 248, 280 und 308 nm

Wie in Abbildung 4-13 zu sehen ist, verhält sich das Methylethylketon bei der 248 nm - Photolyse hinsichtlich der Bildung von CO und CO₂ sehr ähnlich zum Aceton. Bei der Druckabhängigkeit der Quantenausbeuten gelten dieselben Überlegungen. So ist der Anteil des aus dem spontanen Zerfall eines Acyl-Radikals (Acetyl oder Propionyl) gebildeten CO bei niedrigem Druck größer, während bei höherem Druck die CO₂-Bildung aus thermalisierten Acyl-Radikalen überwiegt. Laut Literatur [Romero 2005, Raber 1987] überwiegt bei der Photolyse von MEK die Bildung des Acetyl-Radikals. Da sich allerdings beide Radikale in ihrem Verhalten ähneln, kann anhand der vorliegenden Messungen nicht gesagt werden, aus welchem Radikal CO bzw. CO₂ gebildet worden sind.

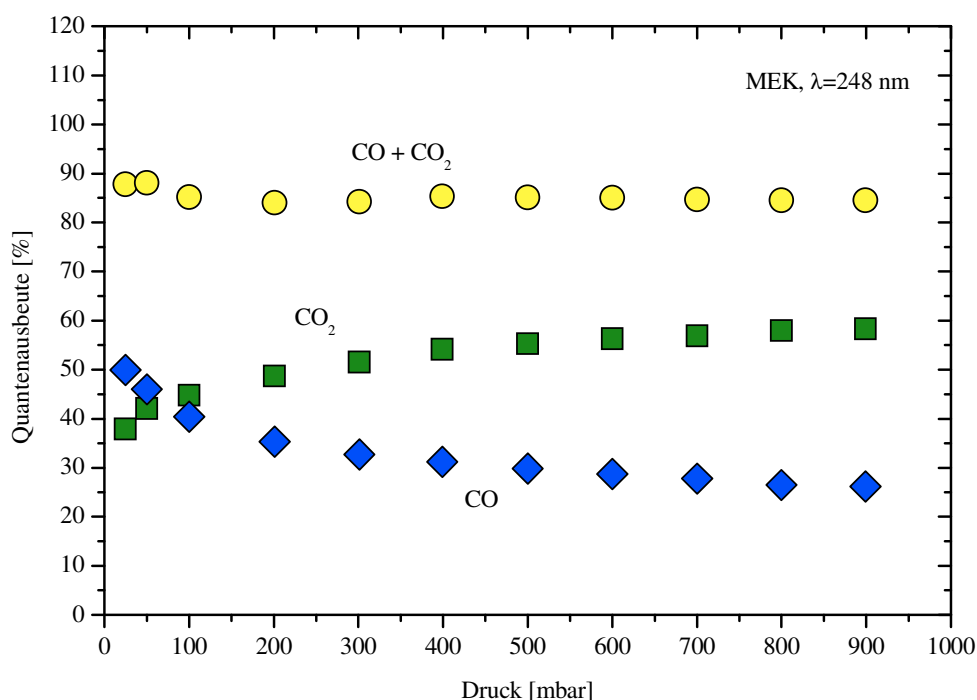


Abbildung 4-13 CO- und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 248 nm, Temperatur 25°C,
CO: MEK-Anteil 0,06%, Badgas 25% O₂ in N₂, Gesamtphotolyseenergie 2000 mJ,
CO₂: MEK-Anteil 0,35%, Badgas 20% O₂ in N₂, Gesamtphotolyseenergie 2500 mJ

Die Summe der CO- und CO₂-Quantenausbeuten erreicht bei diesen Messungen nicht 100%, sondern nur etwa 90%. Dies könnte durch eine niedrigere Primärquantenausbeute der MEK-Photolyse bei 248 nm erklärt werden. Die generelle Genauigkeit der Messwerte ist aber für eine sichere Aussage hier nicht ausreichend (Kapitel 3.2).

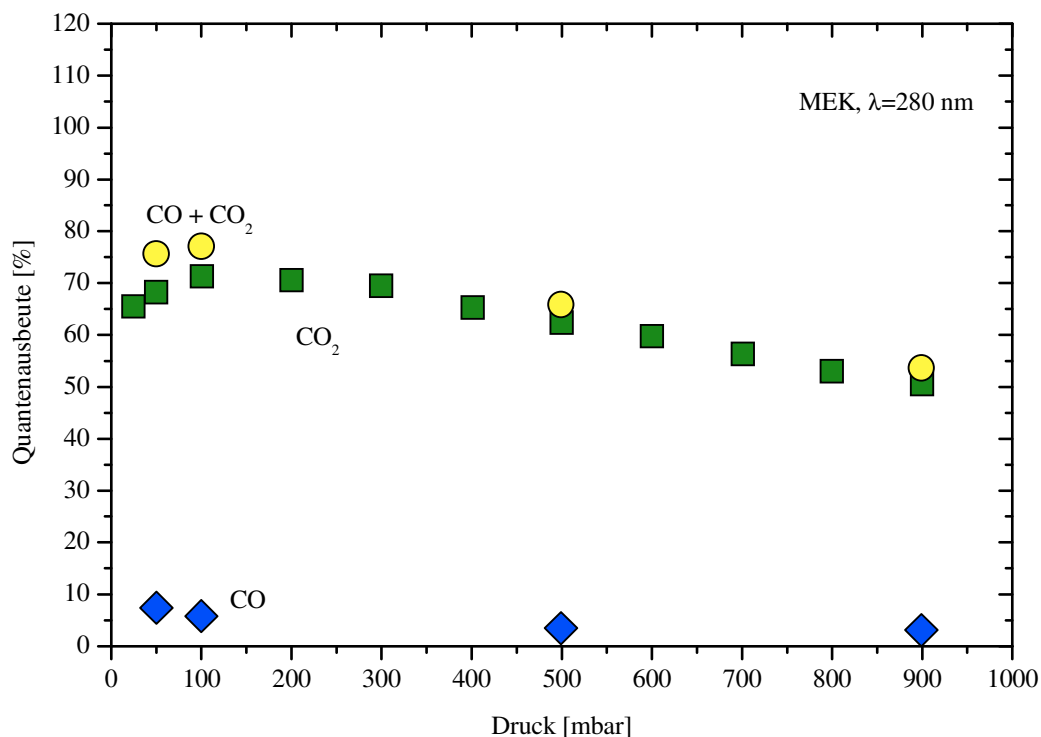


Abbildung 4-14 CO- und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 280 nm, Temperatur 30°C,

CO: MEK-Anteil 0,49%, Badgas N₂, Gesamtphotolyseenergie 120 mJ,

CO₂: MEK-Anteil 0,46%, Badgas 20% O₂ in N₂, Gesamtphotolyseenergie 200 mJ

Auch bei den Wellenlängen 280 nm und 308 nm (Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15) verhält sich MEK analog zu Aceton. So ist bei 280 nm der CO-Anteil sehr klein und nur noch bei niedrigem Druck nachweisbar, während bei 308 nm nur noch CO₂ als Produkt nachweisbar ist.

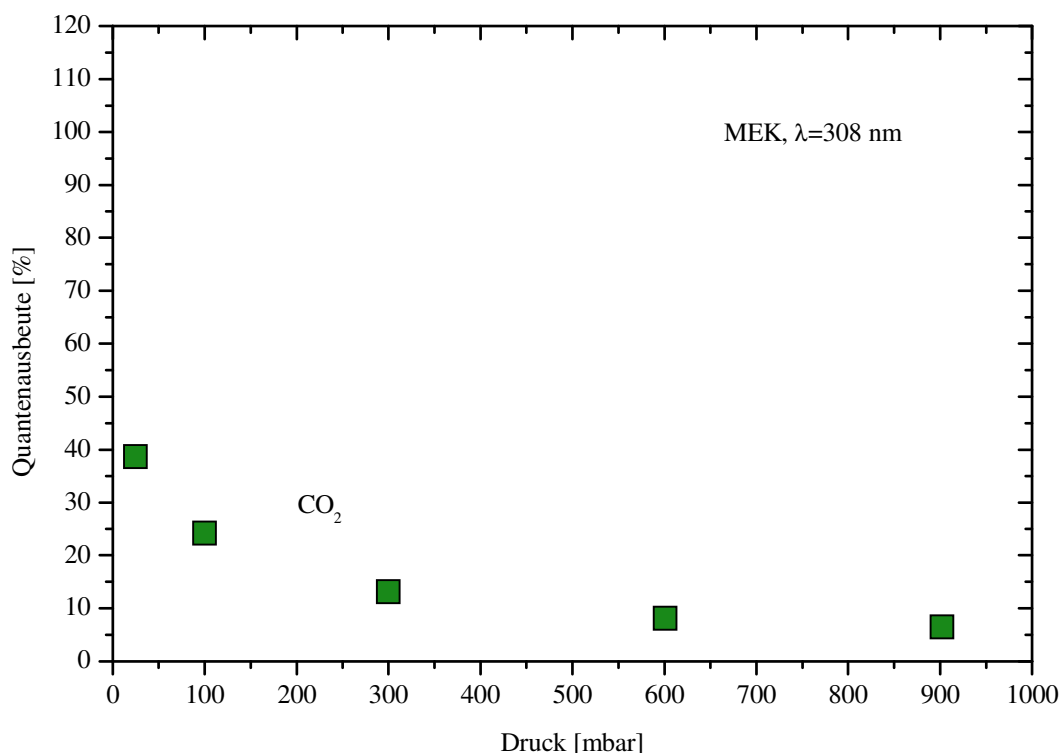


Abbildung 4-15 CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 308 nm, Temperatur 25°C, MEK-Anteil 0,51 %, Badgas 20% O₂ in N₂, Gesamtphotolyseenergie 2500 mJ

4.2.2. Vergleich mit Literaturdaten

Zur Photolyse von MEK liegen bis jetzt nur wenige Studien vor, in denen Edukt- oder Produktquantenausbeuten bestimmt wurden.

Von Raber et. al. [1987] wurden die primäre Quantenausbeute und diverse Produktquantenausbeuten mittels IR-Spektroskopie bei einer Breitbandphotolyse (275-380nm) in Abhängigkeit vom Druck bestimmt. Da das Produkt aus Strahlungsintensität der verwendeten Lampe und dem Absorptionsquerschnitt von MEK im Bereich von 280-290 nm an größten ist, können diese Resultate am ehesten verglichen werden mit den in dieser Arbeit gemessenen Quantenausbeuten bei 280 nm. Hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Es ergab sich eine MEK-Quantenausbeute von 0,89 bei 69 mbar, welche mit steigendem Druck sank bis auf 0,34 bei

1010 mbar. Ein ähnliches Verhalten konnte in dieser Arbeit nachgewiesen werden. So sinkt bei der Photolyse bei 280 nm die Summe der CO- und CO₂-Quantenausbeuten mit steigendem Druck von etwa 0,75 bei 50 mbar auf 0,5 bei 900 mbar. Bei 308 nm ist dieselbe Druckabhängigkeit sichtbar. Für 296 mbar gibt Raber eine CO-Quantenausbeute von 0,06 und eine CO₂-Quantenausbeute von 0,69 an, was mit den in dieser Arbeit gemessenen Ausbeuten bei 280 nm übereinstimmt.

Khamaganov et. al. [2007] hat wie neben Aceton ebenfalls beim MEK die CH₃-Quantenausbeuten bei 248 nm und unterschiedlichen Drücken bestimmt. Es ergibt sich ein druckabhängiger Teil der Quantenausbeute, der gegen 0 mbar bei etwa 0,3 liegt und bis 2000 mbar auf Null abfällt. Aus der Fragmentierung des MEK in ein Propionyl-Radikal und Methyl resultiert ein druckunabhängiger Anteil von etwa 0,2. Unter der Annahme, dass das Propionyl-Radikal ein ähnliches Zerfallsverhalten aufweist wie das Acetyl-Radikal, ergibt sich aus den Methyl-Ausbeuten eine geschätzte CO-Ausbeute von etwa 0,4 extrapoliert gegen 0 mbar, was gut mit dem Ergebnis dieser Arbeit übereinstimmt. Zu höheren Drücken (1000 mbar) fällt bei Khamaganov aber die CO-Quantenausbeute auf Null ab, während in dieser Arbeit die CO-Ausbeute bei 1000 mbar immer noch im Bereich von 0,2 liegt.

4.3. CO- und CO₂-Quantenausbeuten in der Photolyse von DEK

4.3.1. Druckabhängigkeit bei 248 und 280 nm

Wie in Abbildung 4-16 zu sehen ist, verhält sich das Diethylketon bei der 248 nm - Photolyse hinsichtlich der Bildung von CO und CO₂ ähnlich zu Aceton und MEK. Bei der Druckabhängigkeit der Quantenausbeuten gelten dieselben Überlegungen. So ist der Anteil des aus dem spontanen Zerfall eines in diesem Fall Propionyl-Radikals gebildeten CO bei niedrigem Druck größer, während bei höherem Druck die CO₂-Bildung aus thermalisierten Propionyl-Radikalen überwiegt.

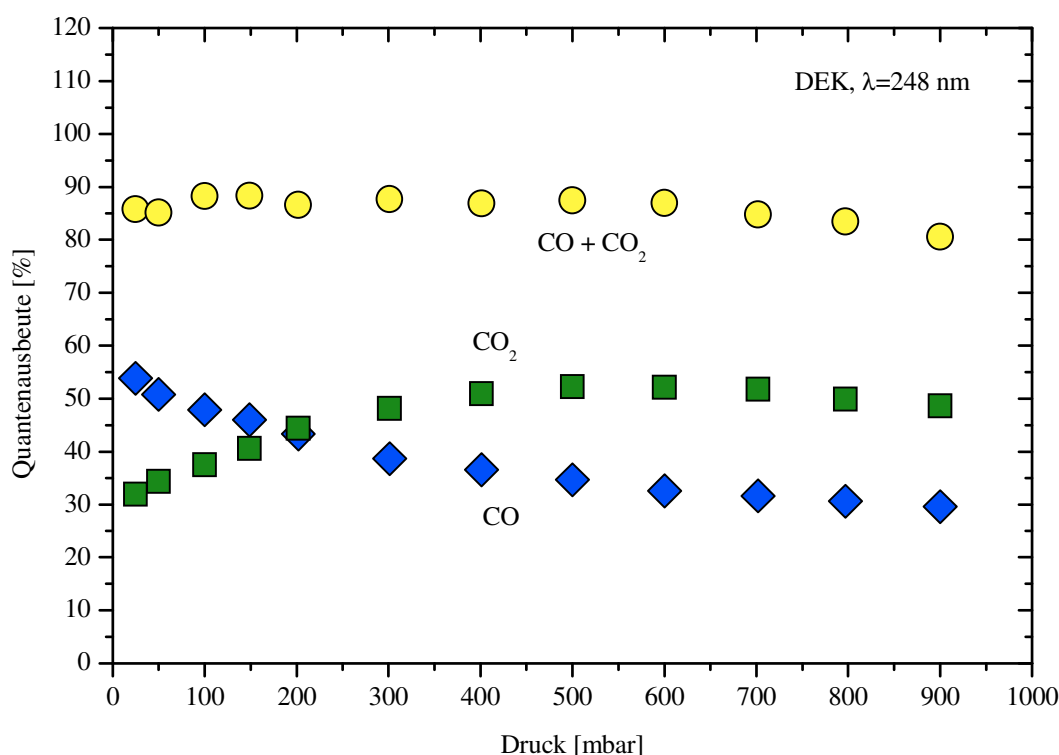


Abbildung 4-16 CO- und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 248 nm, Badgas 20% O₂ in N₂, Temperatur 25°C,
CO: DEK-Anteil 0,31 %, Gesamtphotolyseenergie 1200 mJ,
CO₂: DEK-Anteil 0,34 %, Gesamtphotolyseenergie 1300 mJ

Die Summe der CO- und CO₂-Quantenausbeuten erreicht auch beim DEK nicht 100%, sondern nur etwa 90%. Hier kann dieselbe Vermutung wie beim MEK angestellt werden, dass die primäre Quantenausbeute der DEK-Photolyse bei 248 nm kleiner als 1 ist. Die Aktivierungsenergie, die laut Literatur [McCunn 2004] für den Zerfall des Propionyl-Radikals nötig ist, ist gleich groß, wie die Aktivierungsenergie des Zerfalls des Acetyl-Radikals, so dass hier kein anderes Zerfallsverhalten zu erwarten ist. Die generelle Genauigkeit der Messwerte ist aber auch hier für eine sichere Aussage nicht ausreichend (Kapitel 3.2), so dass ein Wert von 100% für die Summe von $\phi(\text{CO}) + \phi(\text{CO}_2)$ im Bereich des Messfehlers liegt. Auch bei der 280 nm-Photolyse verhält sich DEK analog zu Aceton und MEK. Bei einer maximalen DEK-Primärquantenausbeute von etwa 75% bei niedrigem Druck kommt es ab einem Druck von 300 mbar zu einer Löschung des angeregten DEKs, wodurch die Summe der Produktquantenausbeuten mit steigendem Druck fällt.

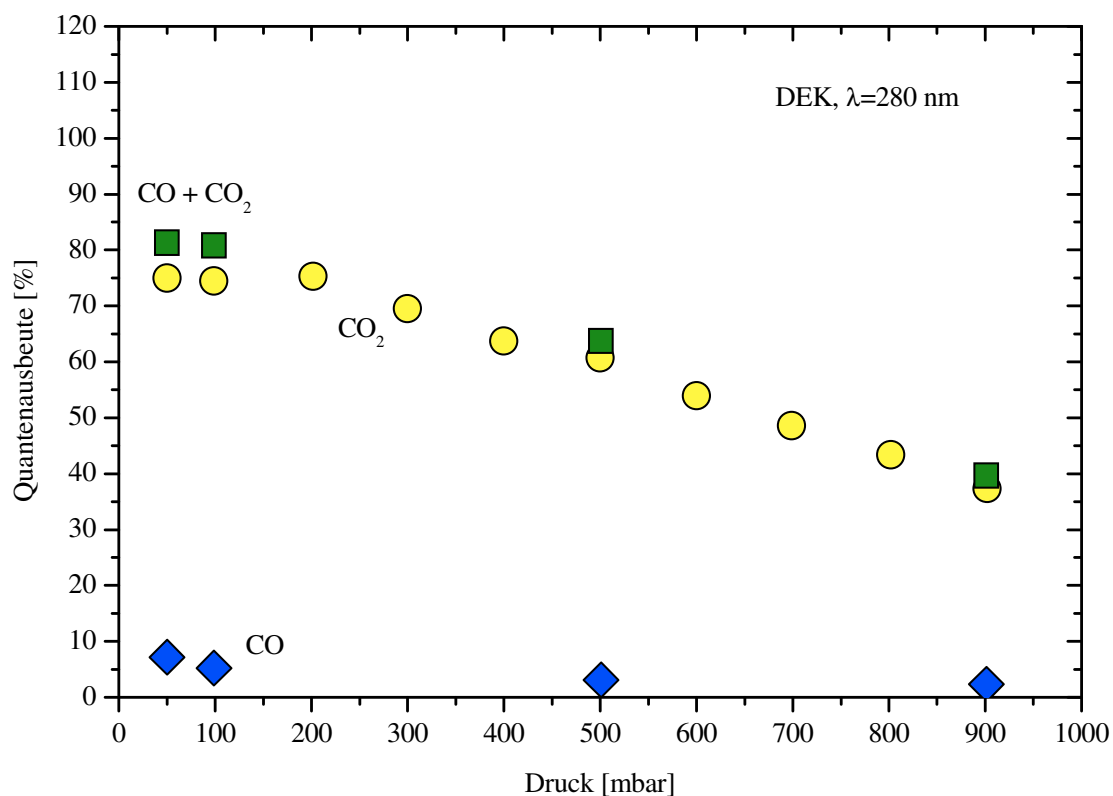


Abbildung 4-17 CO- und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Photolysewellenlänge 280 nm, Badgas 20% O₂ in N₂, Temperatur 30°C,
 CO: DEK-Anteil 0,21%, Gesamtphotolyseenergie 120 mJ,
 CO₂: DEK-Anteil 0,50%, Gesamtphotolyseenergie 250 mJ

4.3.2. Vergleich mit Literaturdaten

Von Diethylketon sind bis dato im in dieser Arbeit gemessenen Wellenlängenbereich keine Produktquantenausbeuten bestimmt worden. In der Photolyse bei 193 nm entstehen Ethyl-Radikale und mit einer Quantenausbeute von 1 Kohlenmonoxid [Hall 1999], analog der Dissoziation des Acetons.

5. Modellrechnung zur Sekundärchemie nach der Photolyse des Acetons

Die Simulation der Sekundärchemie wurde durchgeführt, um folgende Fragen zu klären:

- a) Auswirkung von Druckänderungen auf die Ausbeuten von CO und CO₂
- b) Auswirkung von Änderungen des Sauerstoffgehalts auf die Ausbeuten von CO und CO₂
- c) Auswirkung des in der Reaktion von Acetyl + O₂ entstehenden OH auf die Ausbeuten von CO und CO₂ sowie weitere CO- und CO₂-Quellen
- d) Verfälschung der gemessenen Ausbeuten durch die Produktion von photolysierbaren Reaktionsprodukten
- e) Einfluss von Diffusions- und Wandeffekten innerhalb der Photolysezelle auf die Messungen

5.1. Parameter der kinetischen Modellierung

Zur Simulation der Sekundärchemie wurde auf die in der Literatur bekannten Geschwindigkeitskonstanten der direkten Produkte der Acetonphotolyse zurückgegriffen. Ausgangspunkt der Suche nach Geschwindigkeitskonstanten war die Internetseite <http://kinetics.nist.gov>. Die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten sind in Kapitel 5.2 aufgelistet. Das freie Programm COPASI [www.copasi.org 27.07.2008] wurde zur Berechnung der Konzentrationsverläufe der einzelnen Spezies eingesetzt. In Hoops et. al. [2006] befindet sich eine detaillierte Beschreibung des Programms.

In Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 werden die betrachteten Reaktionen, die sich aus den Reaktionen des Acetyl-Radikals und des Methyl-Radikals ergeben, dargestellt. Das im Acetyl-Zweig gebildete OH reagiert hauptsächlich mit Aceton, weshalb in Abbildung 5-3 der OH-Angriff auf Aceton dargestellt ist.

Für die zu modellierende Reaktion im Kurzzeitmodell (Kap. 5.3.1), in dem die Konzentrationsverläufe über einen Zeitraum von maximal 500 ms nach einem Laserpuls betrachtet werden, wurde von einem Photolysegemisch von 0,5% Aceton und 20% O₂ in N₂ mit einem Gesamtdruck von 100 mbar ausgegangen.

Damit ergeben sich folgende Anfangskonzentrationen:

$$[\text{N}_2] = 2,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$[\text{O}_2] = 5,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

$$[\text{Aceton}] = 1,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

Unter diesen Bedingungen ist die Photolyse von Reaktionsprodukten ausgeschlossen. Dieses Kurzzeitmodell eignet sich gut zur Untersuchung der Lebensdauer der beteiligten Radikale. Es entspricht aber nicht der tatsächlich durchgeführten Messung, da die spektroskopische Nachweisgrenze für CO und CO₂ immer eine mehrfache Photolyse der Gasmischung erfordert.

Im Langzeitmodell (Kap.5.3.2), in dem die Konzentrationsverläufe über einen Zeitraum von 10s und 20 Laserpulsen beobachtet werden, wurden dann Gesamtdruck und Sauerstoffgehalt variiert. Bei der Modellierung der mehrfachen Photolyse der Gasmischung mit einer Aufsummierung der Reaktionsprodukte ergaben sich einige Schwierigkeiten. Aufgrund der Einschränkungen des Simulationsprogramms konnten die Photolysereaktionen nicht direkt über die eingestrahlte Photonendichte modelliert werden. Die gepulste Photolyse wurde daher mit einer von der Modellzeit abhängigen periodischen Funktion ($\sin(6,3 \cdot \text{Modellzeit})^{300}$) mit scharfen Maxima bei einer Frequenz von 2 Hz simuliert, die mit dem Absorptionsquerschnitt der zu photolysierenden Substanz multipliziert wurde. Das Ergebnis wurde als Geschwindigkeitskonstante für die jeweilige Photoreaktion verwendet, wobei mit einem weiteren Faktor die Ausbeute der modellierten Photolysereaktion an die Ausbeute einer realen Laserphotolyse angepasst wurde, die mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes berechnet wurde.

Es wurde eine gepulste Photolyse bei einer Wellenlänge von 248 nm über einen Zeitraum von 10 Sekunden, d.h. 20 Laserpulsen à 65 mJ mit einer Gesamtenergie von 1300 mJ simuliert. Dabei kommt es aufgrund der Acetonkonzentration zu einer Absorption von 1,9% aller eingestrahnten Photonen. In der Simulation werden vorerst keine Diffusionseffekte betrachtet, die dadurch entstehen, dass die Photolysezelle ein Volumen von 340 cm³ hat, das Volumen des Laserstrahls aber nur 65 cm³ beträgt. Bezogen auf das Volumen des Laserstrahls werden 4% des vorhandenen Acetons durch die Photolyse umgesetzt, bezogen auf das Volumen der Photolysezelle sind es 0,8%. Der spontane Zerfall des angeregten Acetyl-Radikals kann in einer kinetischen Modellierung nicht erfasst werden. Es wurde daher die im Experiment gemessene Quantenausbeute der CO-Bildung von 0,5 durch das Setzen der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation und der konkurrierenden Desaktivierung eingestellt.

5.2. Reaktionen und Geschwindigkeitskonstanten

Nach der Dissoziation des angeregten Acetons sind in Abbildung 5-1 die Reaktionen des dabei entstehenden angeregten Acetyl-Radikals dargestellt. Mit dem spontanen Zerfall zu CO und CH₃ konkurriert die Stoßdesaktivierung zum thermalisierten Acetyl-Radikal. Dieses reagiert mit vorhandenem Sauerstoff zu einem angeregten Acetylperoxy-Radikal (CH₃C(O)O₂*). Dieses kann insbesondere bei niedrigem Druck unter Bildung weiterer Produkte OH abspalten. Die Natur dieser weiteren Produkte ist messtechnisch noch nicht erfasst worden (siehe Kapitel 4.1.4), die Modellierung der OH-Abspaltung ergibt als wahrscheinlichstes Produkt einen zyklischen Dreiring-Ester H₂COC(O). Dieser könnte zu Formaldehyd und CO zerfallen.

Das angeregte Acetylperoxy-Radikal kann ebenfalls durch Stöße desaktiviert werden und unterliegt dann den Reaktionen mit sich selbst und anderen Peroxy-Radikalen, die im Methyl-Zweig (Abbildung 5-2: HO₂ und CH₃O₂) oder durch den OH-Angriff auf das Aceton (Abbildung 5-3: CH₃C(O)CH₂O₂) gebildet werden.

Zu CO₂ + CH₃ führen die Reaktionen der Peroxy-Radikale untereinander, bei denen ein Acetyloxy-Radikal gebildet wird. Zu einer Verringerung der CO₂-Ausbeute können die Reaktion von Acetylperoxy mit HO₂, dem Methylperoxy-Radikal oder dem Acetonylperoxy-Radikal (aus Aceton + OH) führen, bei dem andere Produkte wie Acetylhydroperoxyd oder Essigsäure gebildet werden.

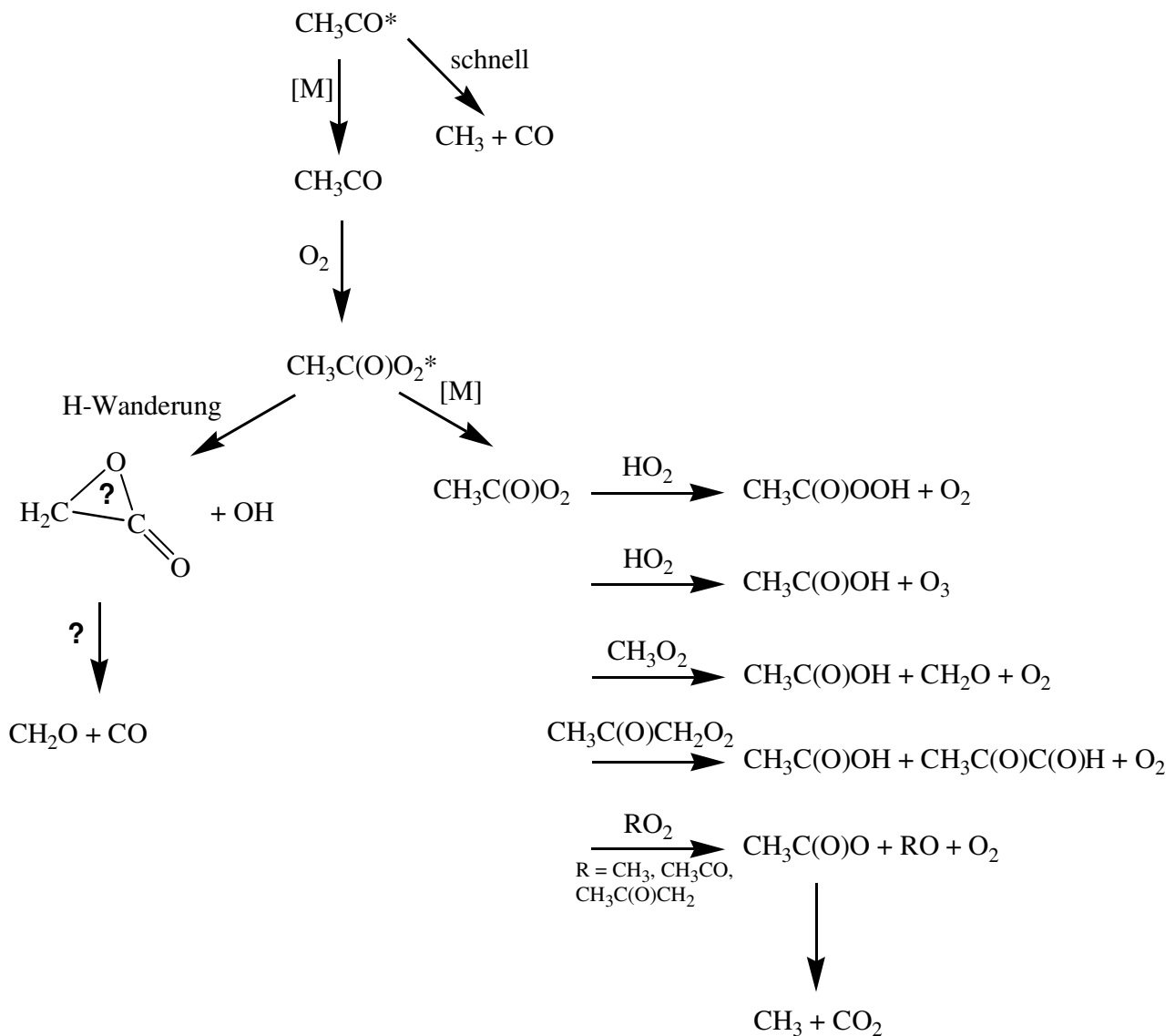


Abbildung 5-1: Sekundärchemie aus dem Acetylzweig der Aceton-Photolyse

Im Methylzweig (Abbildung 5-2) kommt es nach der Bildung von Methylperoxy ebenfalls zu einer vielfältigen Peroxy-Chemie, bei der unter anderem Methylhydroperoxyd, Formaldehyd und Methanol gebildet werden. Das bei der Reaktion von Methylperoxy mit allen anderen Peroxy-Radikalen ebenfalls gebildete Methoxy-Radikal reagiert hauptsächlich mit Sauerstoff zu Formaldehyd und dem Hydroperoxy-Radikal. Über die Reaktion des Methoxy-Radikals mit Formaldehyd kann es zu einer weiteren CO-Bildung kommen, da das entstehende Formyl-Radikal mit Sauerstoff zu CO und HO₂ reagiert.

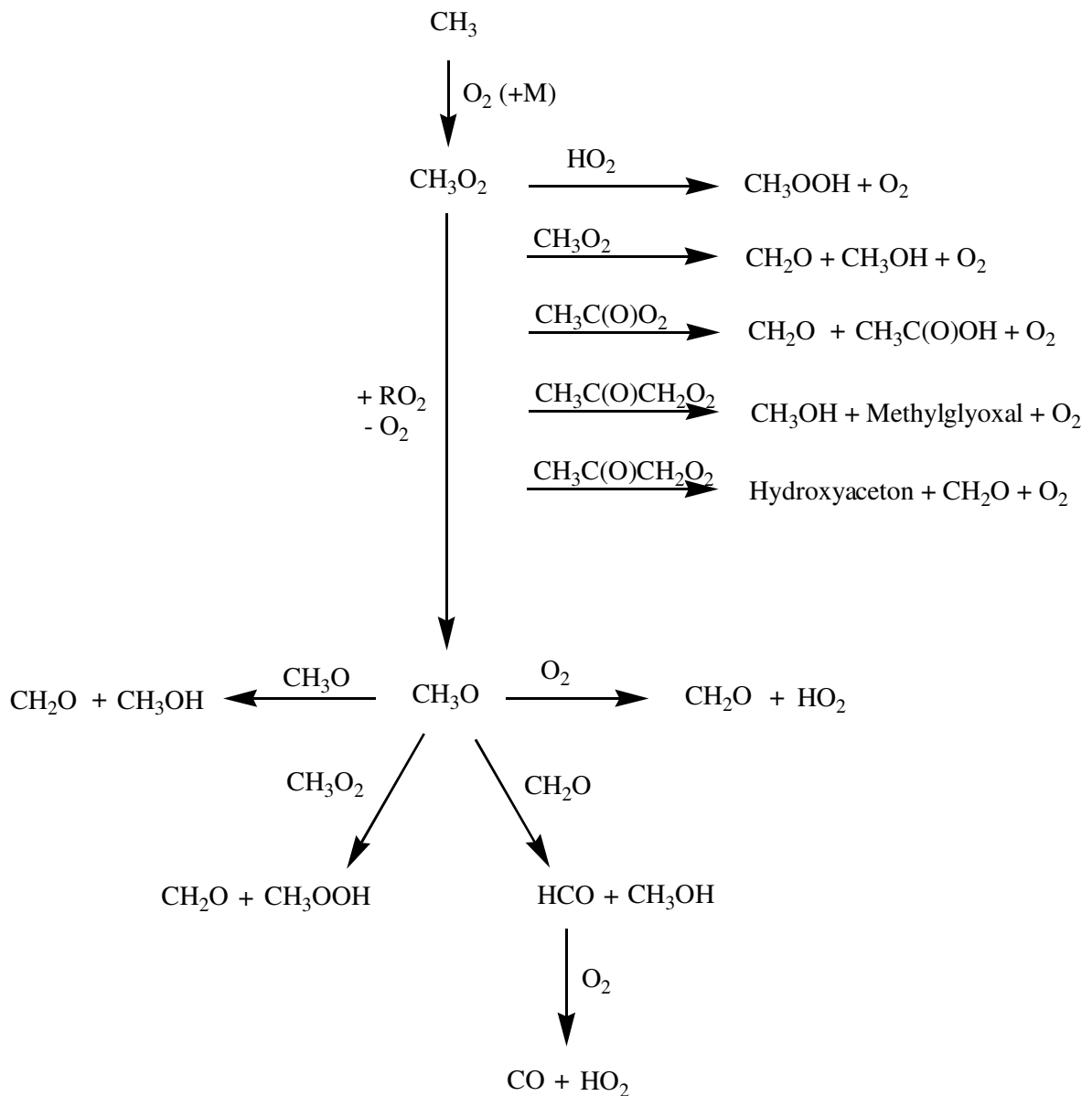


Abbildung 5-2: Sekundärchemie aus dem Methylzweig der Aceton-Photolyse

Im Methyl-Zweig werden als photolysierbare Spezies in größerer Menge das Methylperoxy-Radikal, Formaldehyd und Methylhydroperoxyd gebildet. Das entstehende HO_2 kann mangels NO nicht zu OH umgewandelt werden, sondern wird mit dem Acetylperoxy- und dem Methylperoxy-Radikal abgebaut.

Durch den OH -Angriff auf Aceton (Abbildung 5-3) werden über das Acetonyloxy-Radikal und das Acetyloxy-Radikal zwei weitere Kanäle zum CO_2 geöffnet.

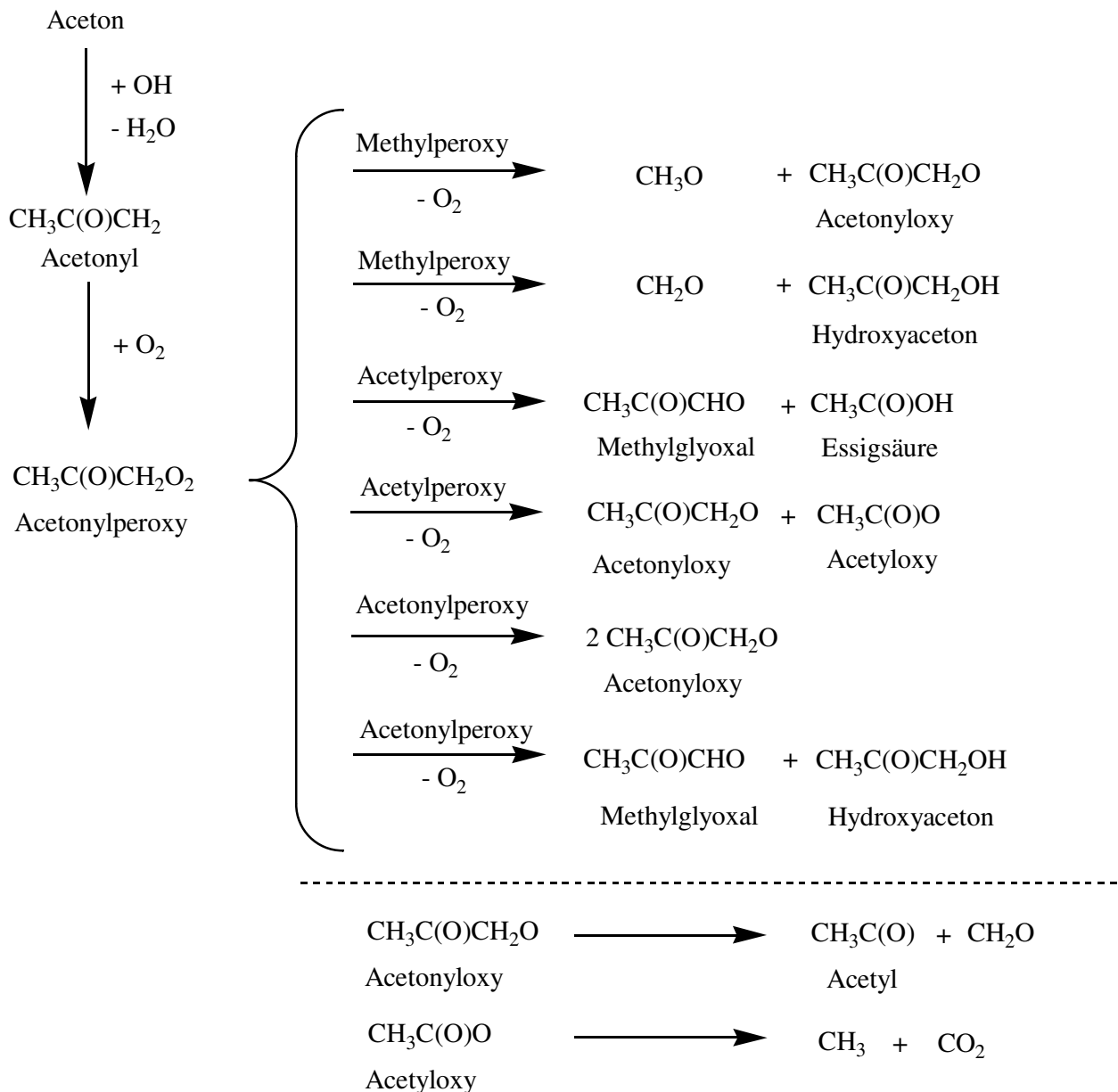


Abbildung 5-3: Sekundärchemie durch den OH-Angriff am Aceton

Im Modell verwendete Geschwindigkeitskonstanten (300 K):

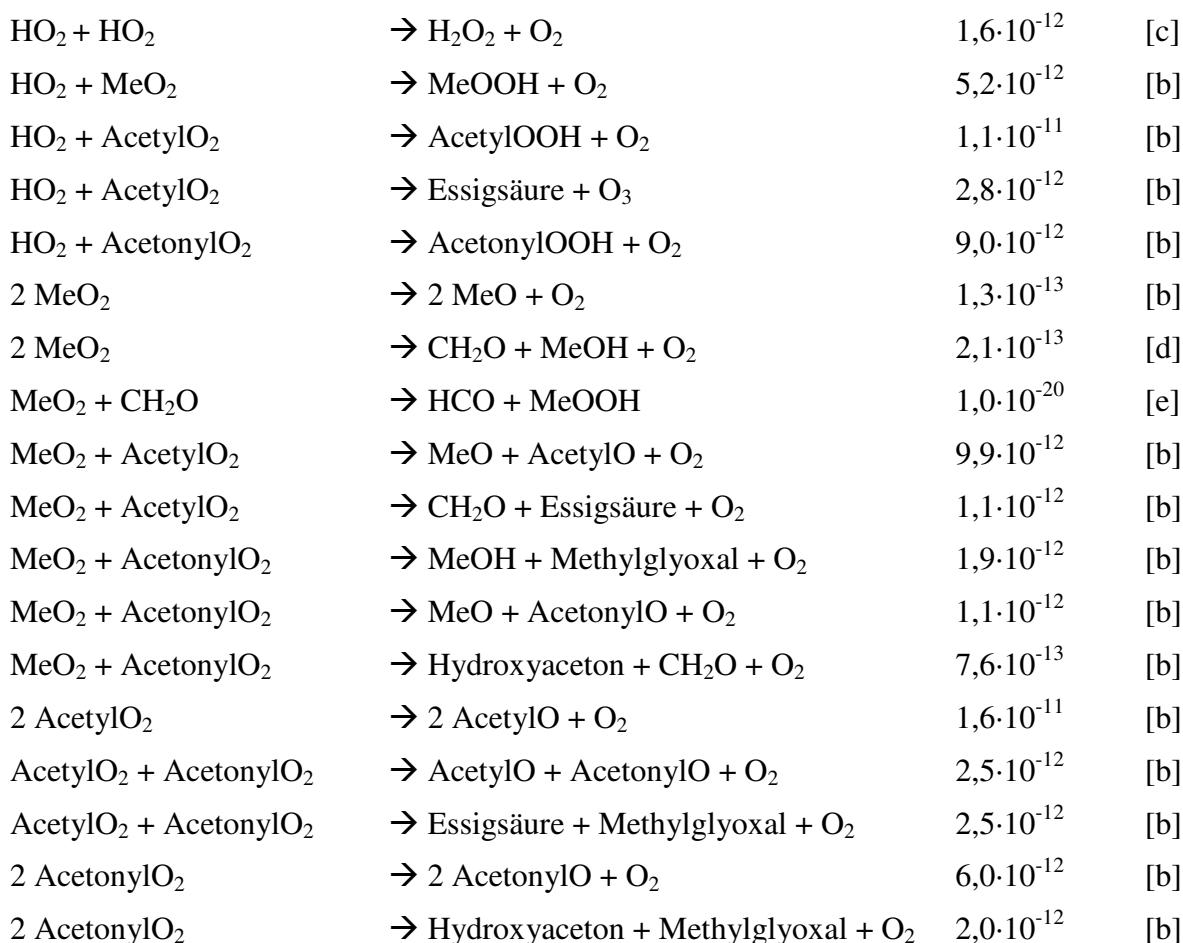
Reaktionen der Alkyl-Radikale:

$$[\text{k}_{\text{uni}}] = \text{s}^{-1}, [\text{k}_{\text{bi}}] = \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$$

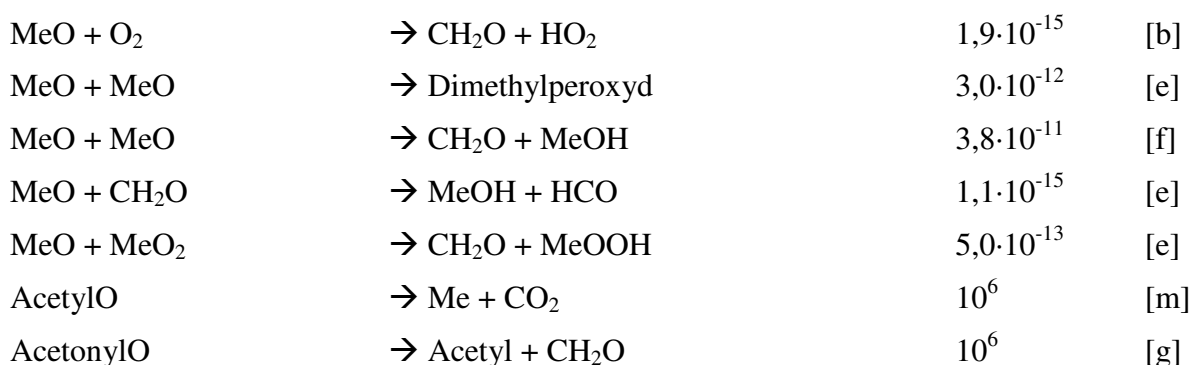
$\text{Me} + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{MeO}_2$	$6,3 \cdot 10^{-13}$	[a]
$\text{HCO} + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	$5,2 \cdot 10^{-12}$	[b]
$\text{Acetyl} + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{AcetylO}_2^*$	$5,0 \cdot 10^{-12}$	[b]
Acetyl	$\rightarrow \text{Me} + \text{CO}$	9	[i]
$\text{Acetonyl} + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{AcetonylO}_2$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	[a]
$\text{Acetyl} + \text{Acetyl}$	$\rightarrow \text{Biacetyl}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	[e]
$\text{Acetyl} + \text{Acetyl}$	$\rightarrow \text{Acetaldehyd} + \text{Keten}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	[h]
$\text{Me} + \text{Me}$	$\rightarrow \text{Ethan}$	$6,0 \cdot 10^{-11}$	[i]



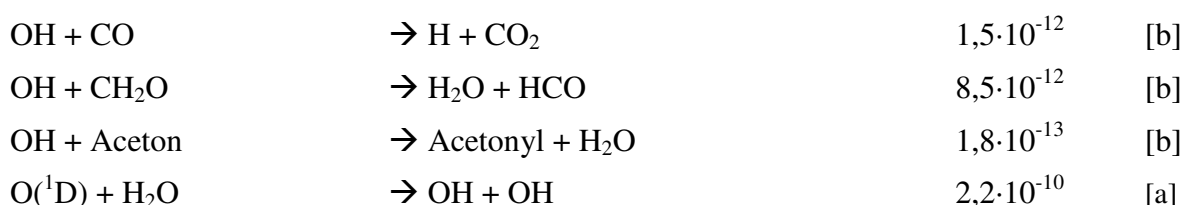
Reaktionen der Peroxy-Radikale:

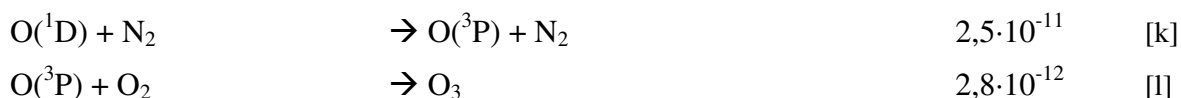


Reaktionen der Alkoxy-Radikale:



Reaktionen von O, O₂, O₃ und des OH-Radikals:



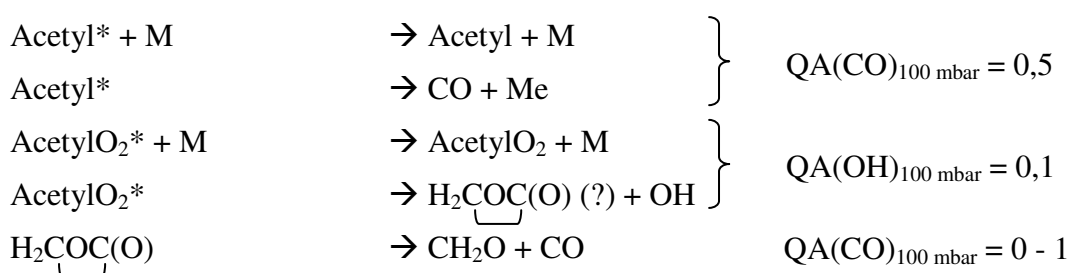


[a] Atkinson et. al 1997	[b] Atkinson et. al 2006	[c] Atkinson et. al 2004
[d] Tyndall et. al. 1998	[e] Tsang et. al. 1986	[f] Hassinen et. al. 1979
[g] Jenkin et. al. 1993	[h] Hassinen et. al. 1990	[i] Baulch et. al. 1994
[j] Jenkin et. al. 2007	[k] Atkinson et. al. 2004	[l] Atkinson et. al. 1989
[m] keine Messdaten vorhanden, Wert geschätzt		

Die Geschwindigkeitskonstanten der folgenden Reaktionen wurden gemäß den gemessenen oder der Literatur entnommenen Quantenausbeuten eingestellt, bzw. je nach Ziel der Modellierung variiert. So wurde für die Kollisionsdesaktivierung des angeregten Acetyl-Radikals Acetyl* als Geschwindigkeitskonstante näherungsweise die Stoßzahl für den jeweiligen Druck und Raumtemperatur verwendet, da davon ausgegangen werden kann, dass das Acetyl-Radikal bereits nach wenigen Stößen nicht mehr über genügend Überschussenergie verfügt, um spontan zerfallen zu können. Um eine CO-Ausbeute von 0,5 aus dem Acetylzerfall zu erzielen, wurde dementsprechend als Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls derselbe Wert verwendet.

Für die Einstellung einer OH-Ausbeute von 0,1 aus der Reaktion Acetyl + O₂ wurde analog vorgegangen.

Das Reaktionsverhalten des hypothetischen Produkts aus der OH-Bildung über Acetyl + O₂ ist nicht bekannt. In Kapitel 5.3.4 wurde versuchsweise ein Zerfall zu Formaldehyd und CO angenommen, in allen anderen Modellen wurde davon ausgegangen, dass über diesen Kanal kein CO entsteht.



Behandlung der Diffusion

Durch die Diffusion der Photolyseprodukte aus dem Laserstrahlvolumen in das sechsmal größere Volumen der Photolysezelle werden langsame Reaktionen stärker verlangsamt als ohnehin schnelle Reaktionen, die einen hohen Umsatz erreicht haben, bevor die Diffusion die Konzentration der Edukte reduziert hat.

Dies trifft beispielsweise auf die langsame Reaktion ($k = 1,1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) des Methoxy-Radikals mit Formaldehyd zu, bei der das Formyl-Radikal gebildet wird, welches neben dem spontanen Acetyl-Zerfall einen weiteren CO-Kanal darstellt.

Auch die Reaktion des OH-Radikals mit Formaldehyd, die etwa um den Faktor 50 schneller ist, als der Angriff von OH auf das Aceton, verliert durch die Diffusion des Formaldehyds aus dem Laserstrahlvolumen heraus an Bedeutung, während die Aceton-Konzentration durch die Diffusion kaum verändert wird. Die Reaktion $\text{OH} + \text{Formaldehyd}$ führt über das Formyl-Radikal ebenfalls zur CO-Bildung. Diese Überlegungen legen nahe, dass ein Modell ohne Beachtung der Diffusion die CO-Bildung aus anderen Kanälen als dem spontanen Zerfall des Acetyl-Radikals überschätzen würde.

Die Simulation der Photolyse der Reaktionsprodukte wird durch die Verringerung der Konzentration der Reaktionsprodukte aus dem Photolyselaserstrahlvolumen in das sechsmal größere Volumen der Photolysezelle erschwert. Eine Simulation der Diffusion durch eine Verringerung der Konzentration der Reaktionsprodukte kann nicht durchgeführt werden, weil dadurch mit der verwendeten Software keine korrekten Quantenausbeuten erhalten werden können. Alternativ wurden deshalb die Absorptionsquerschnitte der betreffenden Substanzen im Modell um den Faktor 6 verkleinert.

Ob dieses Verfahren der Realität nahe kommt, wird in Kapitel 5.3.7 geprüft, indem eine Modellierung ohne Berücksichtigung der Diffusion durchgeführt wird.

Tabelle 5-1: Absorptionsquerschnitte bei 248 nm [MPI-Mainz <http://www.atmosphere.mpg.de/spectral-atlas-mainz-2008>] und Photolyseprodukte zur Simulation der Produktphotolyse

Komponente	Photolyseprodukte (*)	Absorptionsquerschnitt [cm^2]	Absorptionsquerschnitt im Modell [cm^2]	Autor
MeO ₂	0,75 (CH ₃ + O ₂) 0,20 (CH ₃ O + O) 0,05 (CH ₂ O + OH)	$4 \cdot 10^{-18}$	$6,6 \cdot 10^{-19}$	Tyndall 2001
MeOOH	MeO + OH	$4 \cdot 10^{-20}$	$6,6 \cdot 10^{-21}$	Atkinson 2006
CH ₂ O	0,50 (CO + H ₂) 0,25 (H + HCO)	$2,5 \cdot 10^{-21}$	$3,8 \cdot 10^{-22}$	Atkinson 2006
O ₃	O(¹ D) + O ₂	$1,1 \cdot 10^{-17}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	Atkinson 2004
Aceton	Acetyl + Me	$2,25 \cdot 10^{-20}$	$2,25 \cdot 10^{-20}$	Horowitz 1991

(*) angegeben sind die Ausbeuten der verschiedenen Produktkanäle bei 248 nm

Die Relevanz weiterer Photolysereaktionen konnte über den Vergleich des Produkts von entstehender Konzentration und Absorptionsquerschnitt ausgeschlossen werden.

5.3. Ergebnisse der Modellierungen

5.3.1. Kurzzeitmodell – ein Laserpuls

In Abbildung 5-4 ist der Konzentrationsverlauf der kurzlebigen Spezies direkt nach der Photolyse und dem Zerfall des Acetyl-Radikals zu sehen. Folgende Annahmen liegen diesem Modell zugrunde:

- Photolysewellenlänge 248 nm
- Gesamtdruck 100 mbar
- Sauerstoffgehalt 20%
- CO-Ausbeute aus dem Acetyl-Zerfall ist 50%
- OH-Ausbeute aus Acetyl + O₂ ist 10 %
- keine Bildung von CO aus Acetyl + O₂

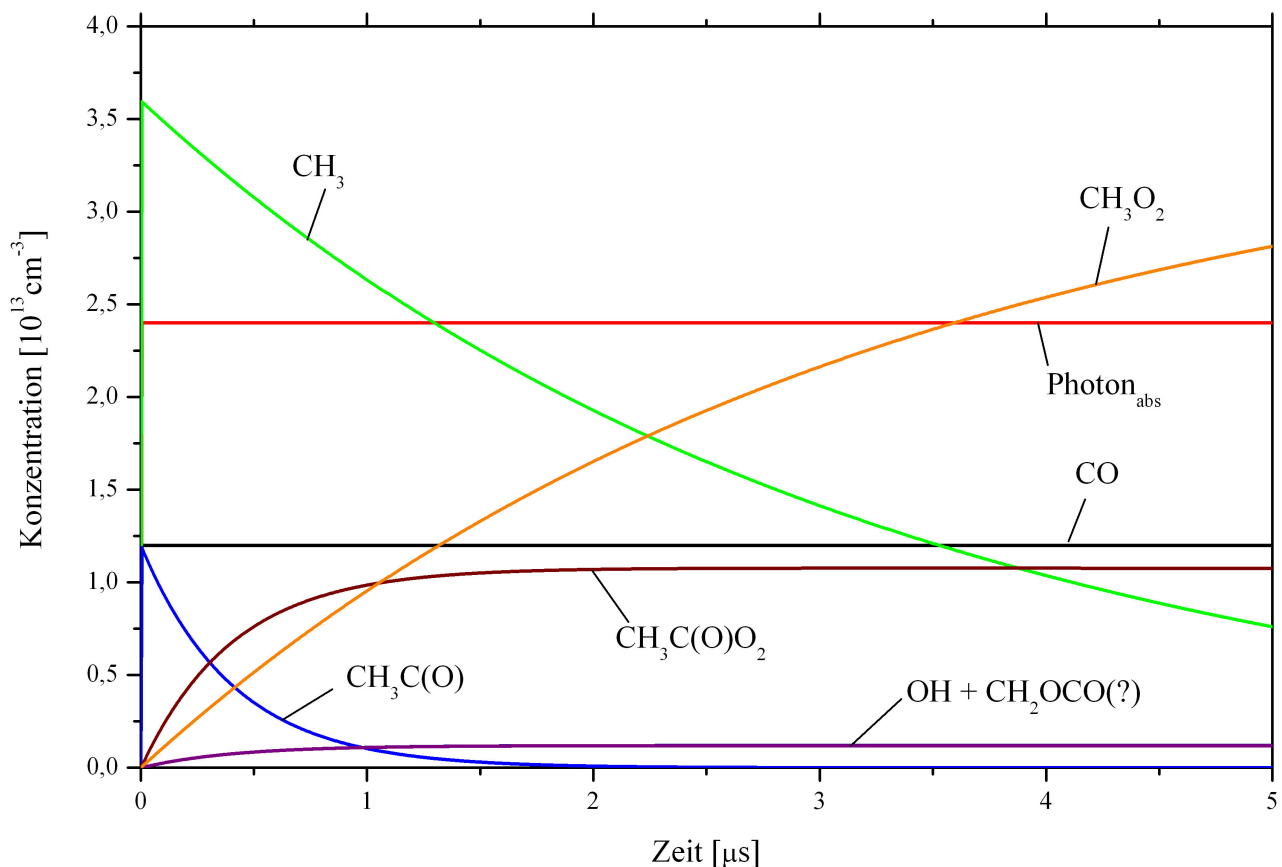


Abbildung 5-4: Zeitlicher Konzentrationsverlauf über 5 Mikrosekunden nach einem Laserpuls bei 248 nm und 100 mbar Gesamtdruck, 20% O₂, 0,5% Aceton

Die rote Kurve „Photon_{abs}“ zeigt die Konzentration der absorbierten Photonen. Der sofortige Zerfall des Acetons und der ebenfalls sehr schnelle Zerfall des angeregten Acetyl-Radikal mit einer eingestellten Ausbeute von 50% führt zu den auf dieser Zeitskala angegebenen, initialen

Konzentrationen von 150% Methyl, 50% Acetyl und 50% CO relativ zur Konzentration der absorbierten Photonen respektive des zerfallenen Acetons.

Die Lebensdauer des desaktivierten Acetyl-Radikals beträgt etwa 3 μs , es ist dann zu 99,9% abgebaut. Damit ergibt sich analog zur Berechnung in Kapitel 3.4 eine maximale Diffusionsstrecke von etwa 0,001 cm. Da das Photolysevolumen etwa 0,5 cm von der Wand der Photolysezelle entfernt ist, kann eine Wandreaktion des thermalisierten Acetyl-Radikals ausgeschlossen werden. Wird dieselbe Modellierung in einer sauerstoffarmen (10ppm) Atmosphäre durchgeführt, steigt die Lebensdauer des Acetyl-Radikals auf etwa 45 ms an. Dies führt zu einer Diffusionsstrecke von etwa 0,1 cm. Auch dies reicht für eine Wandreaktion nicht aus.

Das in der Reaktion $\text{Acetyl} + \text{O}_2$ gebildete angeregte Acetylperoxy-Radikal wird schnell desaktiviert oder reagiert alternativ zu OH und weiteren Produkten.

Nach etwa 3 μs ist Acetyl zu Acetylperoxy umgesetzt, während die Reaktion $\text{Methyl} + \text{O}_2$ etwas langsamer ist und nach 5 μs noch nicht abgeschlossen ist. CO_2 ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht entstanden.

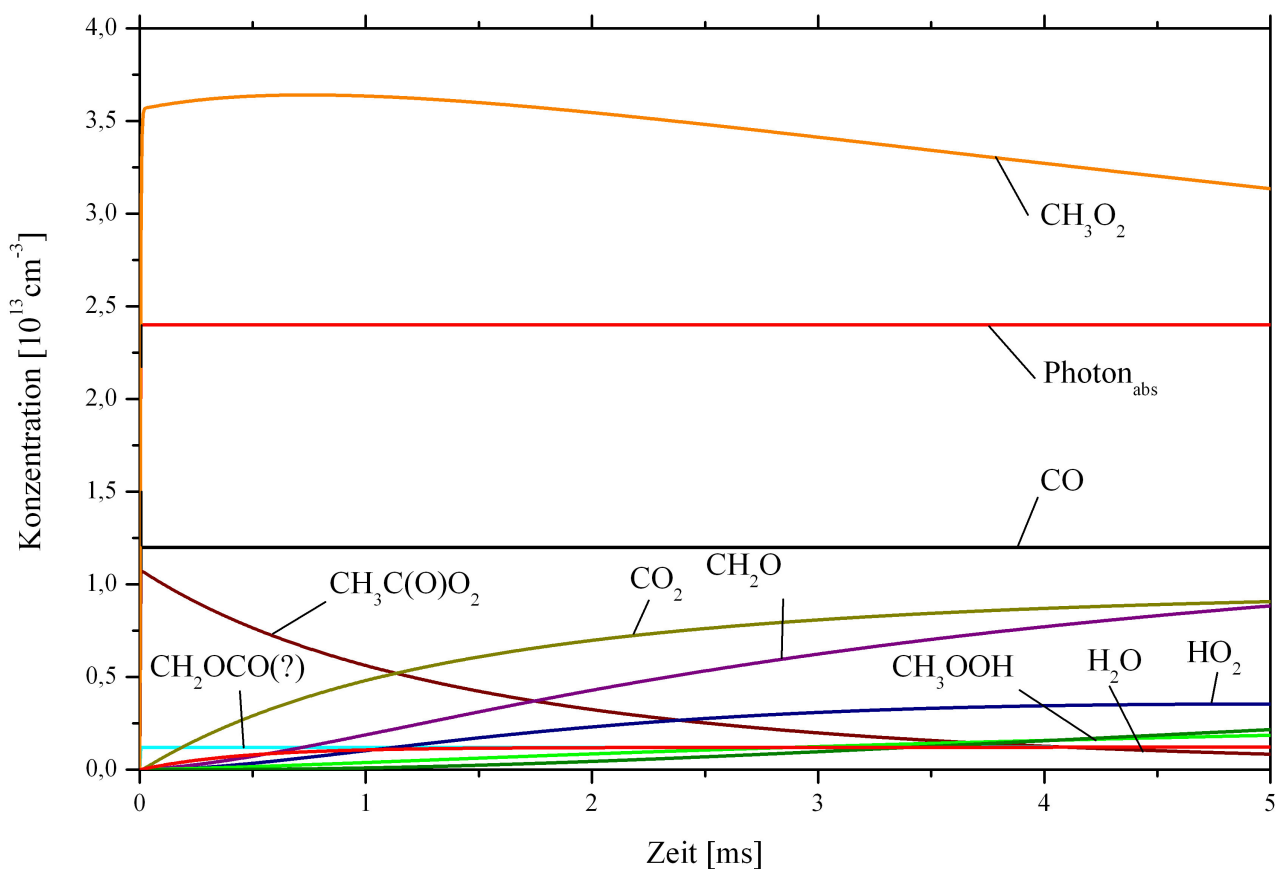


Abbildung 5-5: Zeitlicher Konzentrationsverlauf über 5 Millisekunden nach einen Laserpuls bei 248 nm und 100 mbar Gesamtdruck, 20% O_2 , 0,5% Aceton

Bei einem um den Faktor 1000 erweiterten Beobachtungszeitraum von 5 Millisekunden in Abbildung 5-5 wird sichtbar, dass nun das Acetylperoxy in CO_2 umgewandelt wird, während aus Methylperoxy weitere Produkte wie Formaldehyd oder HO_2 gebildet werden.

Abbildung 5-6 zeigt die Konzentrationsverhältnisse bis 500 Millisekunden nach dem Photolysepuls. Die bei der Photolyse entstandenen Radikale haben sich zum größten Teil zu stabilen Endprodukten umgesetzt. Bei einer mehrfachen Photolyse mit 2 Hz erfolgt nach 500 ms der nächste Photolysepuls. Die zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Spezies mit einem nennenswerten Absorptionsquerschnitt wurden bei einer Analyse der Photolyse von Reaktionsprodukten mit ihren Photoreaktionen in das Modell mit aufgenommen (Tabelle 5-1).

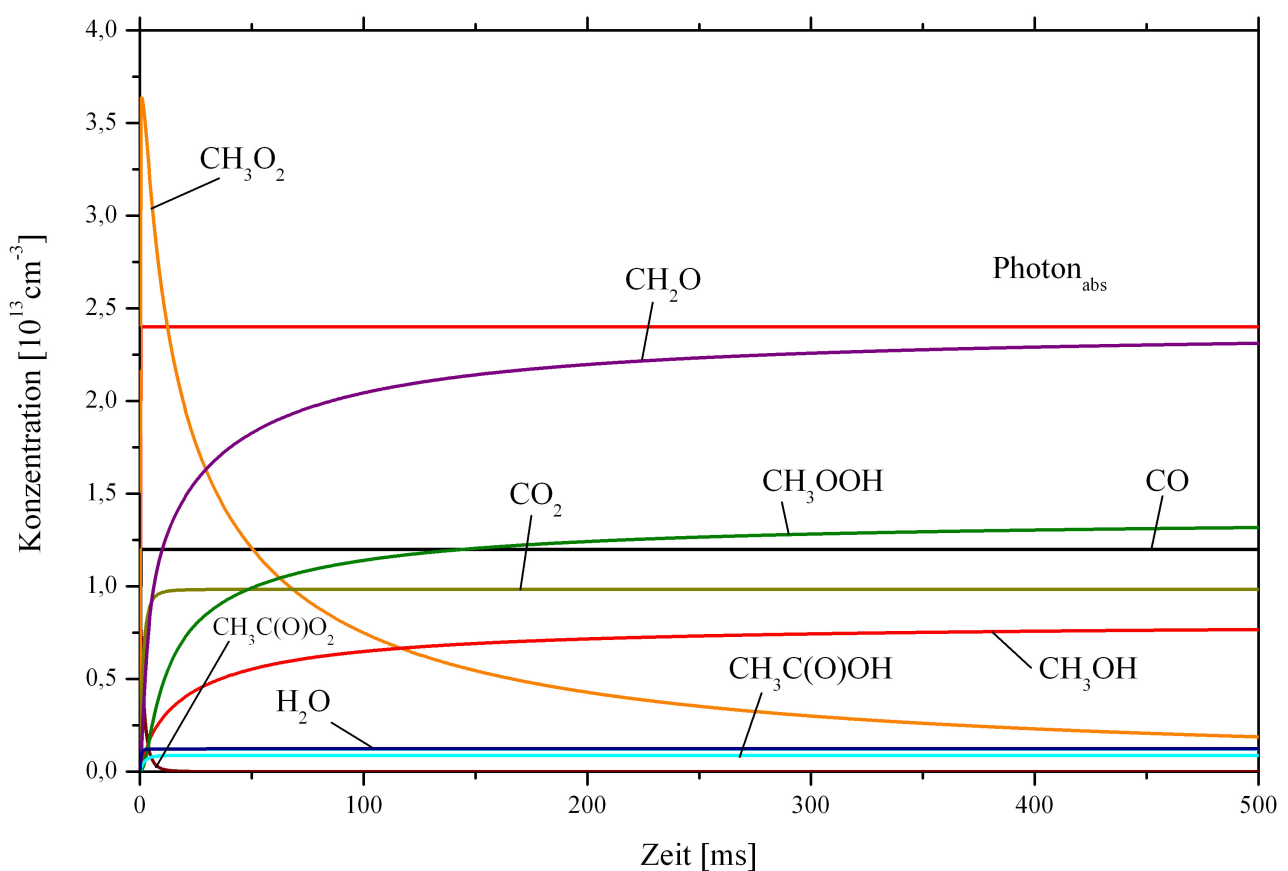


Abbildung 5-6: Zeitlicher Konzentrationsverlauf über 500 Millisekunden nach einem Laserpuls bei 248 nm und 100 mbar Gesamtdruck, 20% O_2 , 0,5% Aceton

5.3.2. Langzeitmodell – Aufsummierung von 20 Laserpulsen

In Abbildung 5-7 ist das Ergebnis einer Modellierung in einer Auftragung der Produktausbeuten in Abhängigkeit von der Photolysezeit dargestellt. Dabei wurden bei dem Modell folgende Annahmen

getroffen, die aufgrund der in Kapitel 5.2 angestellten Überlegungen insbesondere zur Diffusion die real stattfindende Photolyse am besten darstellen sollten:

- Photolysewellenlänge 248 nm
- Gesamtdruck 100 mbar
- Sauerstoffgehalt 20%
- CO-Ausbeute aus dem Acetyl-Zerfall ist 50%
- Photolyse der Reaktionsprodukte mit um den Faktor 6 reduzierten Ausbeuten
- Ausbeute der Reaktion OH + Formaldehyd um den Faktor 6 reduziert
- OH-Ausbeute aus Acetyl + O₂ ist 10 %
- keine Bildung von CO aus Acetyl + O₂

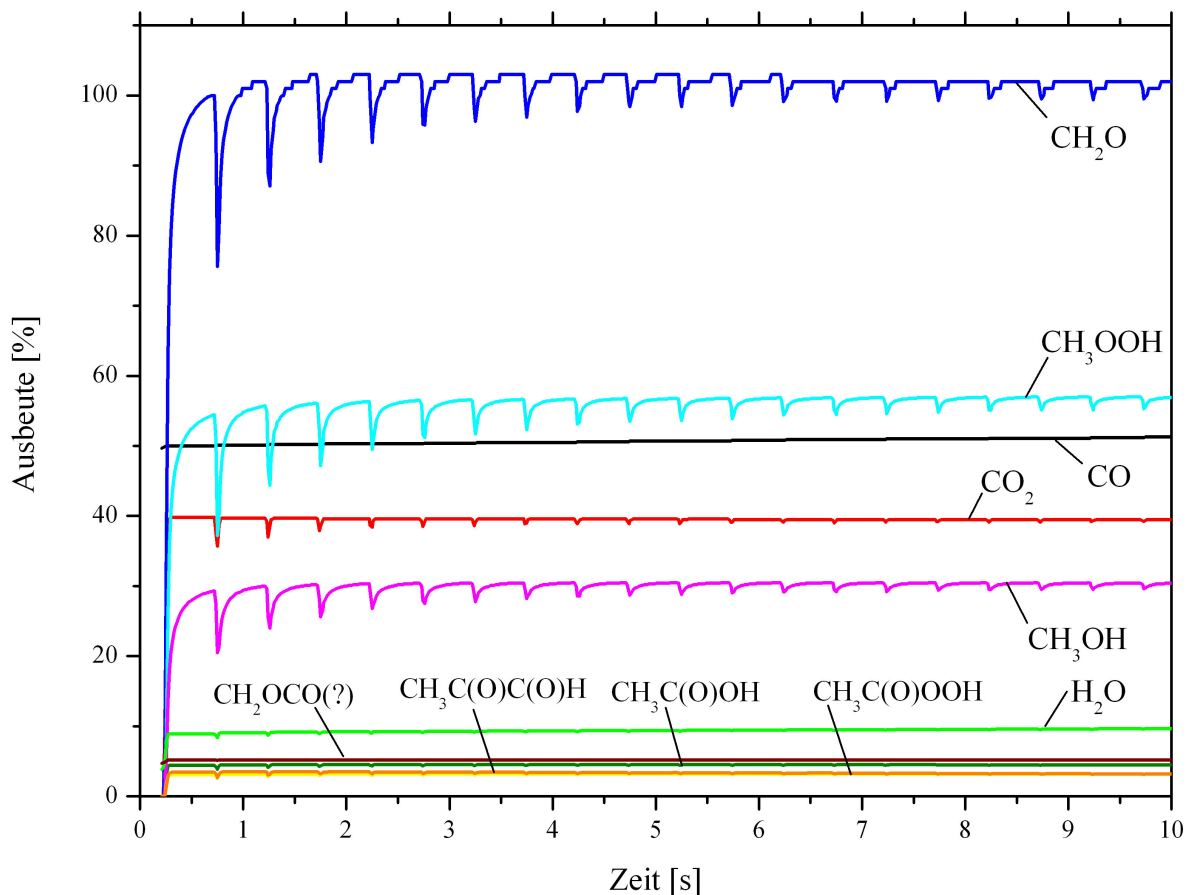


Abbildung 5-7: Zeitlicher Verlauf der modellierten Ausbeuten in einer gepulsten Acetonphotolyse bei 248 nm und 100 mbar Gesamtdruck, 20% O₂

Deutlich zu erkennen sind die Schwankungen der Ausbeuten der Produkte, die durch die relativ langsame Peroxy-Chemie gebildet werden (Formaldehyd, Methylhydroperoxyd, Methanol). Hier sinken die Ausbeuten kurzfristig stark ab, da die Bildung der Produkte langsam erfolgt, die als Bezug für die Berechnung der Ausbeute dienende Konzentration der absorbierten Photonen während des Laserpulses aber sehr schnell erhöht wird. Die schnell gebildeten Produkte wie CO und CO₂ weisen keine oder nur schwache Schwankungen auf. Abgesehen von diesen

Schwankungen sind die Quantenausbeuten aller Produkte über den ganzen Verlauf der Photolyse konstant.

Die sich aus der Modellierung ergebenden stabilen Endprodukte sind:

Tabelle 5-2: Modellierte und gemessene Ausbeuten > 1% für ein System mit 100 mbar Gesamtdruck, 20% O₂, 0,5% Aceton (Abbildung 5-7)

Produkt	gemessene Ausbeute [%]	modellierte Ausbeute [%]	Kohlenstoff-Bilanz [%]
Formaldehyd		99	99
Methylhydroperoxid		58	58
CO	48	51	51
CO ₂	55	39	39
Methanol		30	30
H ₂ O		6	0
H ₂ COC(O) (?)*		5	10
Essigsäure		4	8
Acetylhydroperoxid		3	6
Methylglyoxal		2	6
H ₂ O ₂		2	0
Hydroxyaceton		1	3
Summe Kohlenstoff			310

*hypothetisches Produkt aus Acetyl + O₂, siehe Kap. 4.1.4

Die Kohlenstoffbilanz geht von drei Kohlenstoffatomen (=300%) je photolysiertem Acetonmolekül aus. Diese werden zum größten Teil in die 10 angegebenen Produkte umgesetzt. Da durch das OH mehr Acetonmoleküle abgebaut werden, als nur durch die Photolyse aktiviert werden, liegt die Kohlenstoffbilanz über 300%. Die im Experiment gemessene CO₂-Ausbeute von 55% (Abbildung 4-4) ist höher, als die im Modell berechnete von 39%. Das Modell gibt den im Experiment gemessenen Wert aber gut wieder angesichts der Unsicherheit, mit der die Geschwindigkeitskonstanten der betrachteten Reaktionen bekannt sind. So sind beispielsweise in der Literatur die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der verschiedenen Peroxy-Radikale untereinander nicht genauer als mit einer Unsicherheit von bis zu $\pm 50\%$ bekannt. Hier entscheidet sich jedoch, in welchem Umfang sich das zum CO₂ führende Acetyloxy-Radikal oder etwa Essigsäure bilden. Da sich die modellierte CO-Quantenausbeute von 51% kaum von dem mit dem spontanen Acetyl-Zerfall eingestellten Wert von 50% unterscheidet, sind hier keine messbaren zusätzlichen CO-Quellen sichtbar. Die Summe der CO- und CO₂-Ausbeuten beträgt 90%.

5.3.3. Auswirkung von Druckänderungen auf die Ausbeuten von CO und CO₂

Abbildung 5-8 zeigt den zeitlichen Verlauf der Quantenausbeuten, wobei der Gesamtdruck gegenüber der Modellierung in Abbildung 5-7 auf 900 mbar erhöht wurde. Die CO-Quantenausbeute des Acetyl-Zerfalls wurde im Modell auf 25% eingestellt, die OH-Ausbeute des Kanals Acetyl + O₂ auf 3%. Durch die Bildung von CO über den Methylpfad kommt es nicht mehr zu einer im Modell sichtbaren Erhöhung der CO-Quantenausbeuten. Durch die geringere OH-Bildung aus Acetyl + O₂ nähert sich die Kohlenstoffbilanz (Tabelle 5-3) näher an die 300% an als bei niedrigerem Druck.

Es zeigt sich eine Erhöhung der CO₂-Ausbeute auf 57%, die den Abfall der CO-Ausbeute fast kompensieren kann. Die Summe der CO- und CO₂-Ausbeuten beträgt 87%. Dies entspricht in etwa der Summe der modellierten CO- und CO₂-Quantenausbeuten bei 100 mbar. Damit kann das Modell die Messtrends der Druckabhängigkeit der CO- und CO₂-Ausbeuten gut wiedergeben, wobei die modellierte Summe der Ausbeuten jeweils etwas geringer ist als die Gemessene.

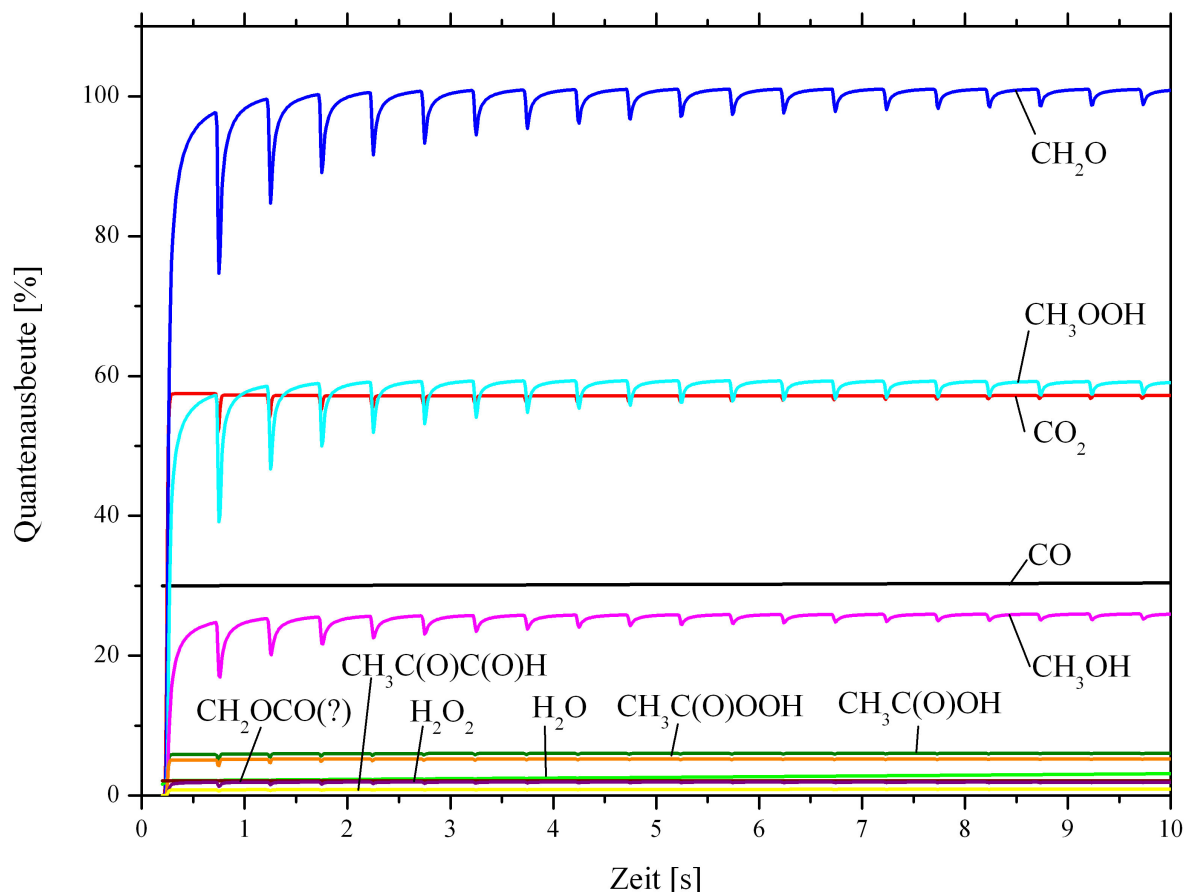


Abbildung 5-8: Zeitlicher Verlauf der modellierten Ausbeuten in einer gepulsten Acetonphotolyse bei 900 mbar Gesamtdruck, 20% O₂

Tabelle 5-3: Modellierte und gemessene Ausbeuten > 1% für ein System mit 900 mbar Gesamtdruck, 20% O₂, 0,5% Aceton (Abbildung 5-8)

Produkt	gemessene Ausbeute [%]	modellierte Ausbeute [%]	Kohlenstoff-Bilanz [%]
Formaldehyd		101	101
Methylhydroperoxid		59	59
CO ₂	76	57	57
CO	30	30	30
Methanol		26	26
Essigsäure		6	12
Acetylhydroperoxid		6	12
H ₂ O		3	0
H ₂ COC(O) (?)*		2	4
H ₂ O ₂		2	0
Methylglyoxal		1	3
Summe Kohlenstoff			304

*hypothetisches Produkt aus Acetyl + O₂, siehe Kap. 4.1.4

5.3.4. Variation des Sauerstoffgehalts

In einer weiteren Simulation wurde bei 100 mbar Gesamtdruck der Sauerstoffgehalt für die Modellierung von 20% auf 100% erhöht. Es konnte dabei keine Veränderung der resultierenden Quantenausbeuten festgestellt werden.

In Abbildung 5-9 wurde der Sauerstoffgehalt bei ebenfalls 100 mbar Gesamtdruck für die Modellierung auf 10 ppm reduziert. Diese Reaktionsbedingungen herrschen im Fall der Photolyse in einem Badgas wie Stickstoff (5.0) oder anderen nicht-Sauerstoff-Badgasen durch Verunreinigungen des Badgases und Leckagen der Apparatur. Es zeigt sich, dass die bei 100 mbar Gesamtdruck vorhandenen $2,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ Sauerstoff für eine Bildung von CO₂ mit Quantenausbeuten von etwa 2% bei den ersten Laserpulsen ausreichen, die Sauerstoffmenge jedoch schnell erschöpft ist und die Reaktionsprodukte Ethan und Aceton überwiegen, die aus den Alkyl-Radikalen gebildet werden, welche bei der Aceton-Photolyse primär entstanden sind. Die CO-Ausbeute zeigt hier neben dem Acetyl-Zerfall als weitere Quelle den thermischen Zerfall des thermalisierten Acetyl-Radikals. Er trägt allerdings nur etwa 2% zur Gesamtquantenausbeuten an CO bei und wäre somit messtechnisch separat nicht zu erfassen.

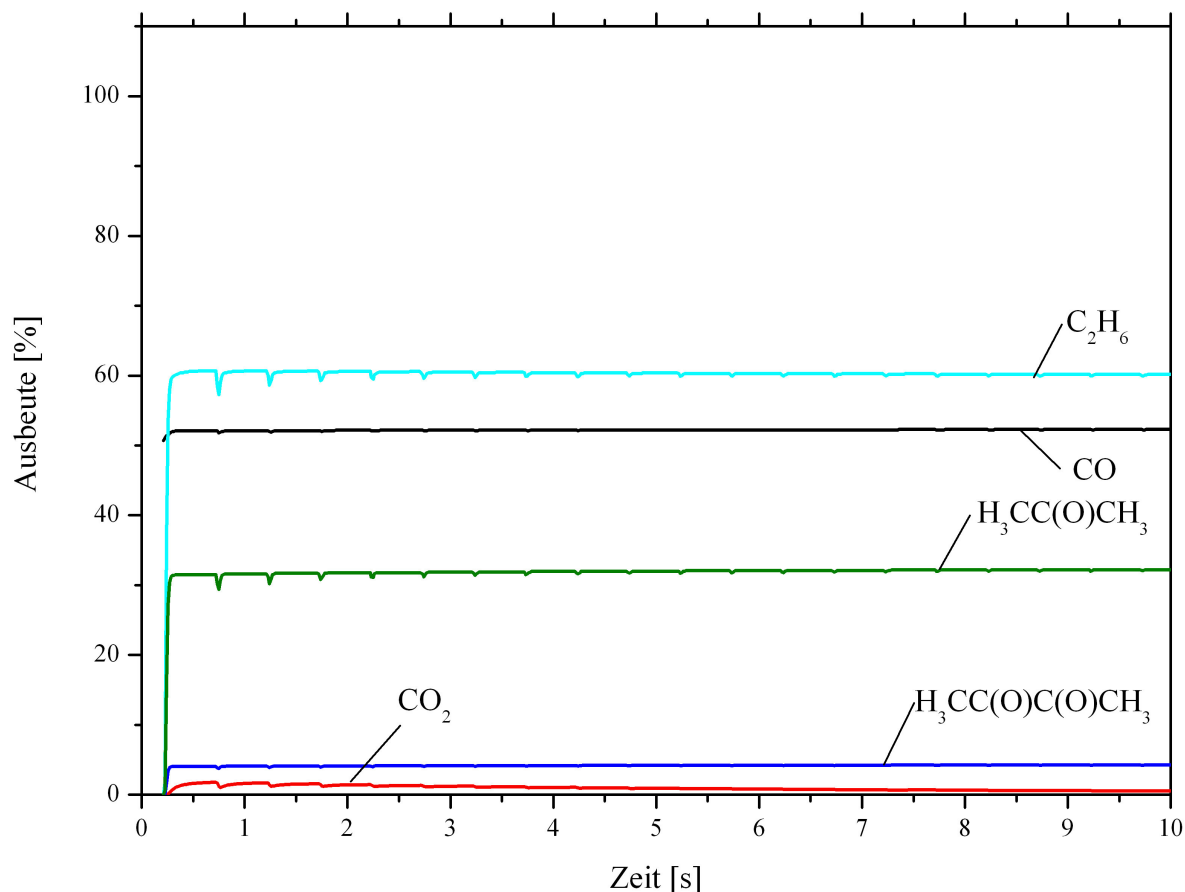


Abbildung 5-9: Zeitlicher Verlauf der modellierten Ausbeuten in einer gepulsten Acetonphotolyse bei 100 mbar Gesamtdruck, 10ppm O_2 , mit OH-Bildung und Produktphotolyse

Eine andere Situation stellt sich dar, wenn Photolyse-Messungen bei höheren Wellenlängen modelliert werden. Analog der Messung aus Abbildung 4-7 wurde die Photolyse von Aceton bei 308 nm in 100 mbar N_2 mit einem maximalen Sauerstoffanteil von 10 ppm modelliert. Es kommt hier nicht mehr zum spontanen Zerfall des Acetyl-Radikals, da dessen Überschuss-Energie zu gering ist. Aber allein der mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k_{uni} = 9 \text{ s}^{-1}$ modellierte thermische Zerfall führt zu einer CO-Quantenausbeute von 4%. Da die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls mit steigendem Druck zunimmt, kann die Entwicklung der CO-Quantenausbeute in Abbildung 4-7 durch den thermischen Zerfall des Acetyl-Radikals erklärt werden.

5.3.5. OH-und CO-Bildung aus Acetyl + O_2

In einer weiteren Modellierung bei 100 mbar, 0,5% Aceton und 20% Sauerstoff wurde die Ausbeute an OH durch den Zerfall von $CH_3C(O)O_2$ gemäß den Reaktionen R. 4-1 bis R. 4-3 auf Null gesetzt.

Tabelle 5-4: Modellierte Ausbeuten > 1% für ein System mit 100 mbar Gesamtdruck, 20% O₂, 0,5% Aceton, ohne OH-Bildung aus Acetyl + O₂

Produkt	Quantenausbeute [%]	Kohlenstoff-Bilanz [%]
Formaldehyd	101	101
Methylhydroperoxyd	59	59
CO	50	50
CO ₂	42	42
Methanol	30	30
Wasser	5	0
Essigsäure	5	10
Acetylhydroperoxyd	3	6
Methylglyoxal	1	1
H ₂ O ₂	1	0
Summe Kohlenstoff		299

Die CO-Quantenausbeute liegt nun genau auf dem durch den prompten Zerfall eingestellten Wert von 50%, während die CO₂-Ausbeute leicht auf 42% steigt. Die Summe der Kohlenstoffbilanz liegt nun im Rahmen der Rundungsgenauigkeit bei 300%.

Des Weiteren wurde der Zerfall des hypothetischen Reaktionsprodukts $\text{H}_2\text{COC}(\text{O})$, einem cyclischen Ester in CH₂O und CO modelliert. Dazu wurde eine Ausbeute des Esters angenommen, die der seines Ko-Produkts OH entspricht. Dies führt in einer Photolyse bei 100 mbar zu einer auf 56% erhöhten CO-Ausbeute. Eine Beurteilung, ob diese Reaktion tatsächlich abläuft, kann die Modellierung nicht liefern, da die CO-Ausbeute aus dem Acetyl-Zerfall als eine der Eingangsgrößen des Modells eingestellt wird.

Das Modell ergibt bei allen getesteten Reaktionsbedingungen eine zu niedrige CO₂-Ausbeute. Dieser Trend ist allerdings etwas schwächer, wenn der Zerfall des angeregten Acetylperoxy-Radikals zu OH nicht mit einberechnet wird. Insofern werden die gemessenen CO- und CO₂-Quantenausbeuten etwas besser von einem Modell wiedergegeben, in dem die Bildung von OH und CO aus dem Kanal Acetyl + O₂ keine Bedeutung haben.

5.3.6. Produktphotolyse

In einer weiteren Simulation wurde die Photolyse der 4 Reaktionsprodukte mit dem größten Produkt aus Konzentration und Absorptionsquerschnitt aus der Modellierung entfernt. Hierbei ergab sich keine Veränderung der CO- und CO₂-Quantenausbeuten.

5.3.7. Modellierung ohne Berücksichtigung der Produktdiffusion innerhalb der Photolysezelle

Ebenso wurde untersucht, wie es sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit des OH-Angriffs am Formaldehyd sowie die Produktphotolysen auswirkt, wenn es nicht zu einer Verdünnung 1:6 der Reaktionsprodukte in die Photolysezelle kommen würde.

Wie in Abbildung 5-10 zu sehen ist, führt dies zu einer während des gesamten Photolyseverlaufs ansteigenden CO-Quantenausbeute. Gleichzeitig sinkt die Quantenausbeute des Formaldehyds durch Photolyse und OH-Angriff langsam ab. Auch die CO_2 -Ausbeute bleibt nicht konstant, sondern fällt leicht ab,

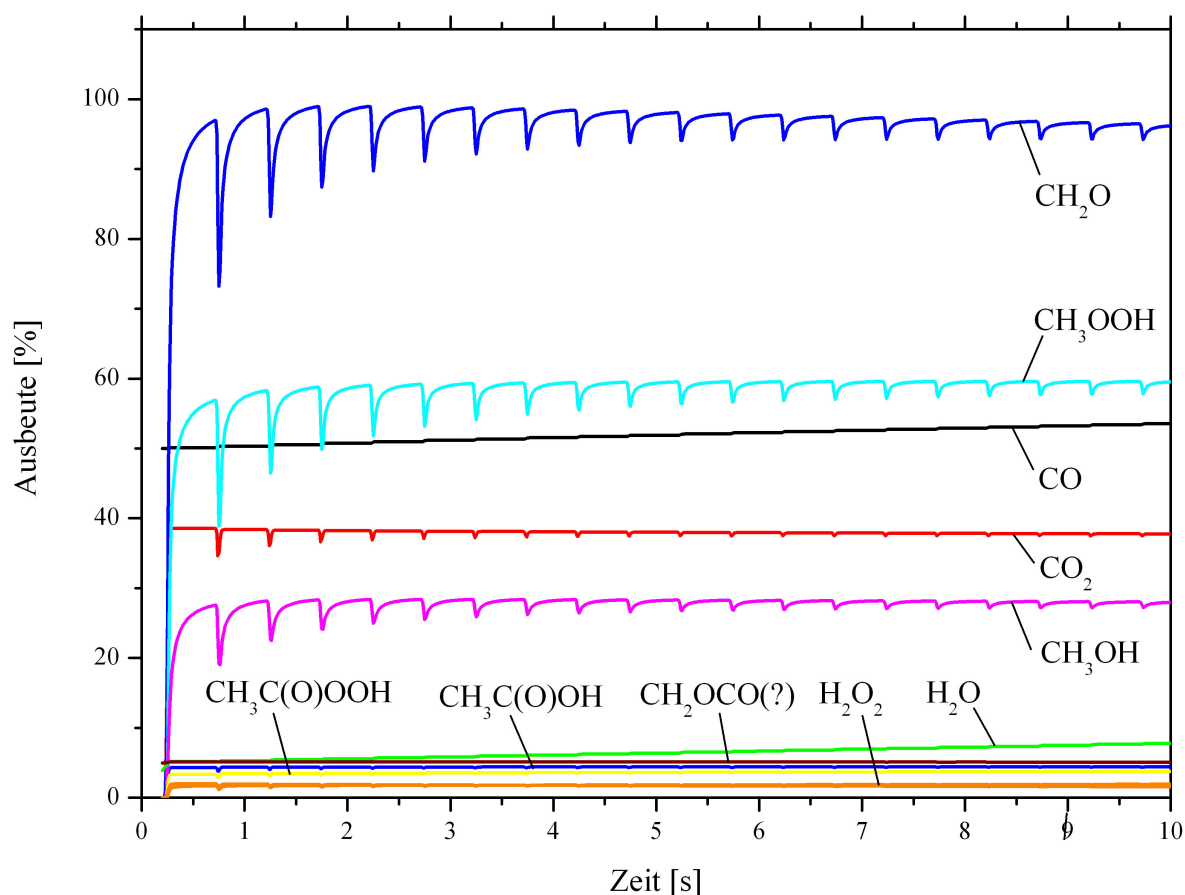


Abbildung 5-10: Zeitlicher Verlauf der modellierten Produktquantenausbeuten in einer gepulsten Acetonphotolyse bei 100 mbar Gesamtdruck, 20% O_2 , ohne Berücksichtigung der Diffusion der Photolyseprodukte

Dieses Verhalten der CO - und CO_2 -Quantenausbeuten ist im Experiment nicht beobachtet worden. Somit handelt es sich bei der Miteinbeziehung der Diffusion und der sich dadurch ergebenden kleineren Produktkonzentrationen im Photolysevolumen um eine sinnvolle Annahme in der Modellierung.

5.3.8. Zusammenfassung der Ergebnisse der kinetischen Modellierung

Die kinetische Modellierung kann das Verhalten des gemessenen Systems bei unterschiedlichem Druck und Sauerstoffgehalt nachbilden. Unter den Messbedingungen existieren keine großen zusätzlichen CO- und CO₂-Quellen. So ist die modellierte CO-Produktion im Methylzweig zu klein, um messtechnisch erfasst zu werden. Dies gilt ebenfalls für die indirekte CO-Bildung über die OH-Bildung des Pfads Acetyl + O₂. Eine direkte CO-Bildung dieses Pfades ist laut neuerer Literatur nicht nachgewiesen worden. Die Photolyse von Reaktionsprodukten hat dank der Diffusion der Produkte aus dem Laserstrahlvolumen in das größere Photolysezellenvolumen keinen Einfluss auf die CO- und CO₂-Quantenausbeuten.

Das heißt, die Summe der beiden Quantenausbeuten kann als die Acetyl- und als die Aceton-Quantenausbeute aufgefasst werden.

Die mit dem Druck ansteigende CO-Bildung bei der Photolyse von Aceton bei 308 nm in sauerstoffarmer Umgebung kann durch die Modellierung mit dem Zerfall des thermalisierten Acetyl-Radikals erklärt werden.

Für Wandreaktionen des Acetyl-Radikals ist dessen Lebensdauer zu klein.

6. Vergleich mit Modellrechnung zum Zerfall des angeregten Acetyl-Radikals

Basierend auf den quantenchemisch bestimmten Moleküldaten wurde die Kinetik des thermischen und des nicht thermischen ("prompten") Zerfalls schwingungsangeregter Acetyl-Radikale im Arbeitskreis Zellner von H. Somnitz modelliert [Sornitz et al. 2005]. In diesen statistischen Rechnungen wurden auf mikrokanonischem Level zunächst die energieabhängigen Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der RRKM-Theorie berechnet und nachfolgend mit den ebenfalls energieaufgelösten Geschwindigkeitskonstanten der Aktivierungs- und Desaktivierungsprozessen (Stöße mit dem Badgas) in einer zeitabhängigen Mastergleichung (MG) zusammengefasst.

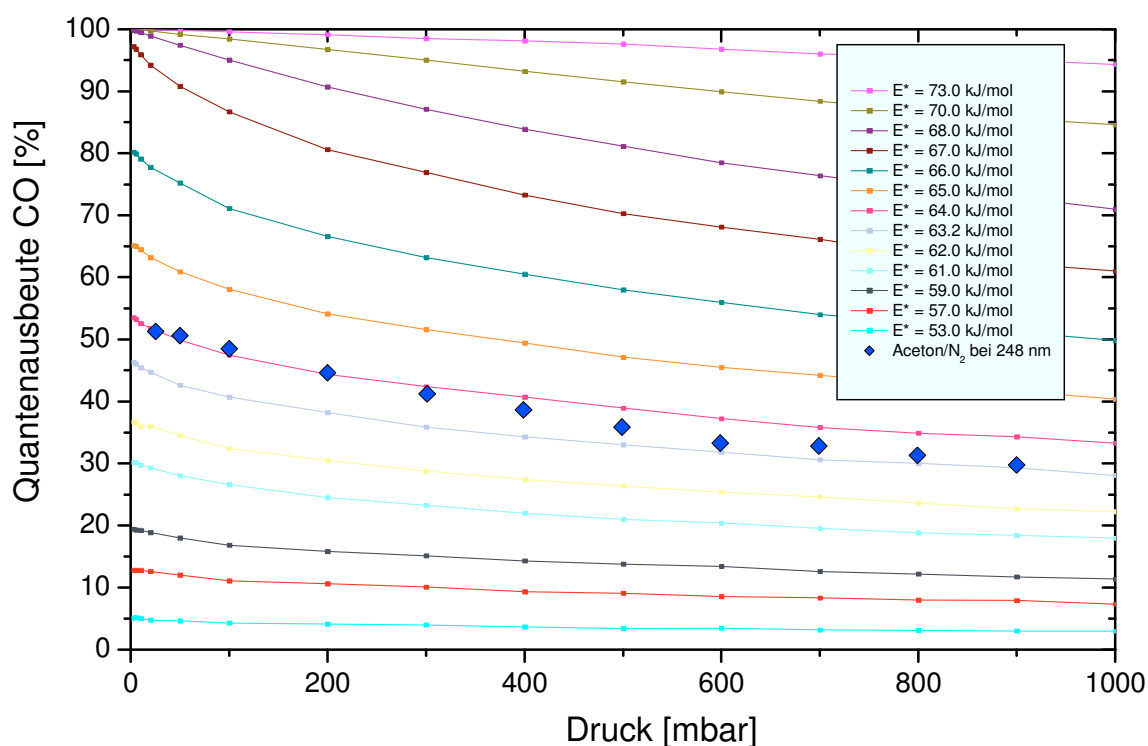


Abbildung 6-1: Bestimmung der Überschussenergie des angeregten Acetylradikals aus der Druckabhängigkeit der CO-Quantenausbeute (entnommen aus: [Somnitz et. al. 2005])

Aus deren Lösung wurden sowohl zeitabhängige Geschwindigkeitskonstanten wie auch die resultierenden Ausbeuten in die beiden Produktkanäle berechnet (thermalisiertes Acetyl vs. CO +

CH₃). Die entscheidende, das Experiment und die Theorie verbindende Information, ist dabei der Anteil der Überschussenergie, welcher dem heißen Acetyl-Radikal als innere Anregung zur Verfügung steht. Diese wurde durch den Vergleich von Experiment und Theorie (siehe Abbildung 6-1) zu 48% bei der 248 nm Photolyse von Aceton bestimmt. Diese Prozentzahl wurde für die Rechnungen bei anderen Wellenlängen als konstant angenommen. Aus diesen Daten kann nun für unterschiedliche Anregungsenergien die jeweilige CO-Quantenausbeute berechnet werden, wie in Abbildung 6-2 zu sehen ist.

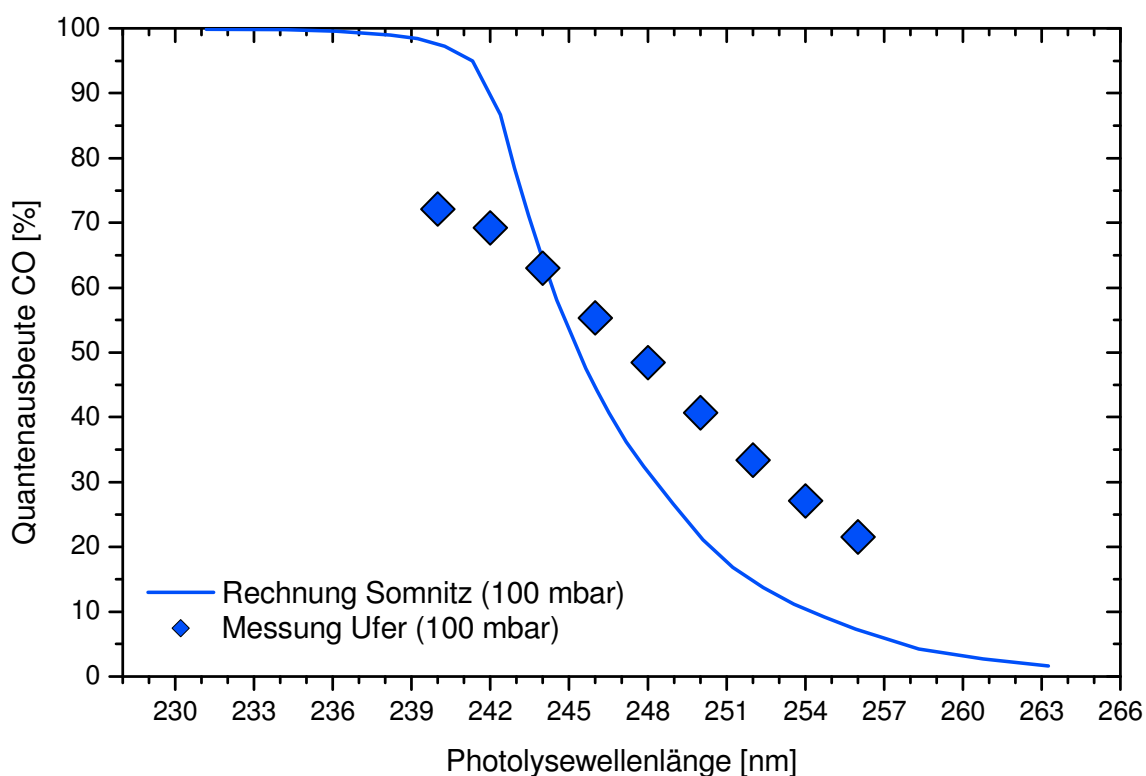


Abbildung 6-2: Vergleich der Wellenlängenabhängigkeit der CO-Quantenausbeute, gemessen (diese Arbeit) und modelliert von H. Somnitz [Sornitz 2008, in Vorbereitung]

Die quantendynamisch modellierte Kurve zeigt einen steileren Abfall der CO-Quantenausbeuten mit steigender Wellenlänge als die gemessene Kurve. Der Wellenlängenbereich, in dem der CO-Kanal über den spontanen Zerfall des Acetyl-Radikals sich schließt, stimmt bei beiden Kurven gut überein. Die Wellenlänge, bei der ca. 50% aller Acetyl-Radikale spontan zerfallen, liegt bei 246-248 nm.

Tabelle 6-1: Übersicht über die Verteilung der Energie auf die Produktfragmente bei der Acetonphotolyse
(entnommen aus: [Somnitz et. al. 2005])

Acetonphotolyse	Energie [kJ/mol]	relativer Anteil	Kommentar
Überschussenergie	133	100 %	Photolyse bei 248 nm
Translationsenergie der Photofragmente Acetyl + Methyl	~ 58	43 %	Ausgangsbarriere auf der T ₁ -Fläche von Aceton und Molekularstrahlexperimente
Schwingungs- Überschussenergie im Acetyl	~ 64	48 %	Vergleich der experimentellen CO- Ausbeuten in der Photolyse von Aceton mit der Theorie des „prompten“ Zerfalls „heißer“ Acetyl-Radikale
Schwingungs- Überschussenergie im Methyl	~ 12	9 %	s.o.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Quantenausbeuten der beiden stabilen Endprodukte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bei der UV-Photolyse von Aceton, Methylethylketon und Diethylketon in Abhängigkeit der Photolysewellenlänge, der Badgaszusammensetzung und des Badgasdrucks gemessen.

Die Messungen wurden mithilfe einer gepulsten, stationären UV-Laserphotolyse und einer nachgeschalteten, hochauflösenden Laser-IR-Spektroskopie durchgeführt.

Im Bereich der verwendeten Photolysewellenlänge von 240-308 nm haben alle drei Ketone ein ähnliches, in der Literatur beschriebenes Verhalten. Sie zerfallen in ein Acyl- und ein Alkyl-Radikal. Dabei ist die Quantenausbeute des Ketonzerfalls um 250 nm gleich eins, zu höheren Wellenlängen sinkt die Quantenausbeute. Das jeweilige Acyl-Radikal (Acetyl oder Propionyl) kann je nach verbleibender Überschussenergie spontan unter CO-Freisetzung zerfallen oder vom Badgas thermalisiert werden. In der Sekundärchemie der thermalisierten Acyl-Radikale wird dann unter anderem CO₂ gebildet. In einer Modellierung der Sekundärchemie konnte gezeigt werden, dass, basierend auf den bekannten Reaktionen der entstehenden Photolyseprodukte, eine zusätzliche, signifikante Bildung von CO aus anderen Quellen als dem prompten Acyl-Zerfall im Rahmen der gewählten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden kann. Die postulierte Bildung von CO aus dem Acetylperoxy-Radikal kann nicht völlig ausgeschlossen werden, ist aber im Rahmen der erzielten Messgenauigkeit nicht nachweisbar. Die Bildung von CO über den Angriff von OH am Aceton ist ebenfalls nicht signifikant. Auch die Bildung von CO₂ erfolgt ausschließlich aus thermalisierten Acyl-Radikalen. Somit lassen sich durch die Messung der Quantenausbeuten der stabilen Endprodukte CO und CO₂ die Quantenausbeuten der Bildung des kurzlebigen Acyl-Radikals bzw. des Ketonzerfalls bestimmen.

Die CO-Quantenausbeute in der Acetonphotolyse zeigt ein stetiges Absinken mit steigender Wellenlänge. Ursache ist die sinkende Menge an Überschussenergie im Acetyl-Radikal nach erfolgter Photolyse. Auch mit steigendem Badgasdruck sinkt die CO-Quantenausbeute. Dies liegt an der dann vermehrt stattfindenden Thermalisierung des Acetylradikals.

Eines der Hauptprodukte des thermalisierten Acetyl-Radikals ist CO₂. Aufgrund der Konkurrenz von Acetyl-Zerfall und Thermalisierung zeigen die CO₂-Quantenausbeuten einen dem CO entgegengesetzten Trend bei Druck- und Wellenlängenabhängigkeit.

Bei der Acetonphotolyse im Wellenlängenbereich um 245 nm beträgt die Summe von CO- und CO₂-Quantenausbeuten unabhängig vom Druck (25-900 mbar) immer etwa 100%. Es sinkt die CO-

Ausbeute mit steigendem Druck, während die CO₂-Ausbeute im gleichen Maße ansteigt. Dies ergibt demnach ebenfalls eine Acetyl-Quantenausbeute von 100%. Übereinstimmend mit der Literatur lässt sich dies auf eine Primärquantenausbeute der Aceton-Photolyse von ebenfalls 100% in diesem Wellenlängenbereich zurückführen.

Bei deutlicher Erhöhung der Wellenlänge in der Acetonphotolyse ergibt sich ein anderes Bild. So kann bei den Wellenlängen 280 und 308 nm die CO-Bildung vernachlässigt werden. Es kommt hauptsächlich zu einer CO₂-Bildung. Diese zeigt nun eine andere Druckabhängigkeit, sie sinkt mit steigendem Druck. Dieser Effekt kann auf die Konkurrenz von Acetonzerfall und Thermalisierung des angeregten Acetons zurückgeführt werden. Laut Literatur ist die Lebensdauer eines elektronisch angeregten Acetons stark von der zugeführten Energie abhängig. Ist sie hoch wie im Fall einer Photolysewellenlänge von ≥ 280 nm, kann die stoßinduzierte Desaktivierung mit dem Zerfall konkurrieren. Bei diesen Wellenlängen ergibt sich die primäre Aceton-Quantenausbeute aus der Extrapolation der Summe von CO- und CO₂-Quantenausbeute gegen $p = 0$. Sie liegt bei 280 nm bzw. 308 nm bei 76% bzw. $\sim 45\%$.

Zur Bestätigung der Messungen mit Aceton wurden weitere Ketone bei denselben Wellenlängen photolysiert. Es zeigte sich ein analoges Verhalten von Methylethylketon und Diethylketon. Obwohl die Ketonspaltung hier zur Bildung von hauptsächlich Acetyl und einem kleinen Teil Propionyl im Falle des MEK und ausschließlich Propionyl im Falle des DEK führt, zeigen sich bei den CO- und CO₂-Quantenausbeuten dieselben Druck- und Wellenlängenabhängigkeiten. Daraus kann geschlossen werden, dass Acetyl und Propionyl ein sehr ähnliches Zerfallsverhalten haben und wahrscheinlich auch die Energieverteilung bei der Ketonspaltung ähnlich ist.

In einer quantendynamischen Modellierung des Zerfalls des angeregten Acetyl-Radikals durch Herrn Somnitz aus dem Arbeitskreis Prof. Zellner konnte aus der Druckabhängigkeit der gemessenen CO-Ausbeuten im Bereich um 248 nm die Wellenlängenabhängigkeit derselben mit guter Übereinstimmung reproduziert werden.

Somit ist es in dieser Arbeit gelungen, das Verständnis für den Mechanismus des Zerfalls des Acetyl-Radikals aus photolytisch angeregten Ketonen zu vertiefen. Eine Annäherung der Messparameter bei der Produktausbeutenbestimmung in der Ketonphotolyse an die realen Bedingungen in der Atmosphäre konnte durch den Einsatz der hochempfindlichen Diodenlaserspektroskopie erzielt werden. Auch wenn die Sekundärchemie im Laborreaktor unter Ausschluss der in der Atmosphäre sehr wichtigen Stickoxide stattgefunden hat, kann durch die in dieser Arbeit gewonnenen Ausbeuten eine Übertragung auf die Atmosphäre durch kinetische Modellierung der gut bekannten Stickoxid-Reaktionen leicht stattfinden.

8. Anhang

8.1. Zusammenstellung Messwerte Aceton

Wellenlänge [nm]	QA(CO)
240	0,72
242	0,69
244	0,63
246	0,55
248	0,48
250	0,40
252	0,33
254	0,27
256	0,21

CO-Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der eingestrahlten Photolysewellenlänge.

Gesamtdruck **100 mbar**,

Acetonanteil 0,3%, Badgas 20% O₂ in N₂, Gesamtphotolyseenergie 1000 mJ

(Abbildung 4-1)

Druck [mbar]	QA(CO)	QA(CO ₂)	Summe CO + CO ₂
50	0,76	0,24	1,00
100	0,72	0,27	0,99
200	0,67	0,3	0,98
300	0,64	0,32	0,96
400	0,61	0,33	0,95
500	0,6	0,34	0,94
600	0,58	0,35	0,93
700	0,55	0,37	0,93
800	0,54	0,38	0,93
900	0,52	0,4	0,92

CO-und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck.

Photolysewellenlänge **242 nm**,

Badgas 20% O₂ in N₂,

CO: **Aceton**anteil 0,5%,

Gesamtphotolyseenergie 250 mJ,

CO₂: **Aceton**anteil 0,4%,

Gesamtphotolyseenergie 1400 mJ

(Abbildung 4-2)

Druck [mbar]	QA(CO)	QA(CO ₂)	Summe CO + CO ₂
25	0,73		
50	0,71	0,32	1,03
100	0,68	0,35	1,03
150	0,66		
200	0,64	0,38	1,02
300	0,60	0,41	1,01
400	0,58	0,43	1,01
500	0,55	0,43	0,98
600	0,53	0,45	0,98
700	0,52	0,46	0,98
800	0,49	0,47	0,96
900	0,47	0,48	0,95

CO-und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck.

Photolysewellenlänge **245 nm**,

Badgas 20% O₂ in N₂,

CO: **Aceton**anteil 0,5%,

Gesamtphotolyseenergie 150 mJ,

CO₂: **Aceton**anteil 0,4%,

Gesamtphotolyseenergie 1000 mJ

(Abbildung 4-3)

Druck [mbar]	QA(CO)	QA(CO ₂)	Summe CO + CO ₂
25	0,51	0,49	1,00
50	0,50	0,52	1,02
100	0,48	0,55	1,03
200	0,44	0,60	1,04
300	0,41	0,65	1,06
400	0,38	0,68	1,06
500	0,36	0,71	1,07
600	0,33	0,73	1,06
700	0,33	0,75	1,08
800	0,31	0,76	1,07
900	0,30	0,76	1,06

CO-und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck.

Photolysewellenlänge **248 nm**,

Badgas 20% O₂ in N₂,

CO: **Aceton**anteil 0,4%,

Gesamtphotolyseenergie 300 mJ,

CO₂: **Aceton**anteil 0,1%,

Gesamtphotolyseenergie 2000 mJ

(Abbildung 4-4)

Druck [mbar]	QA(CO)	QA(CO ₂)	Summe CO + CO ₂
25	0,06		
50	0,05	0,72	0,77
100	0,04	0,7	0,74
199	0,03	0,73	0,76
300	0,03	0,73	0,76
400	0,03	0,7	0,73
500	0,03	0,68	0,71
600	0,03	0,66	0,69
700	0,02	0,62	0,64
800	0,02	0,59	0,61
900	0,02	0,52	0,54

CO-und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck.

Photolysewellenlänge **280 nm**,

Badgas 20% O₂ in N₂,

CO: **Aceton**anteil 0,4%,

Gesamtphotolyseenergie 600 mJ,

CO₂: **Aceton**anteil 0,05-0,5%,

Gesamtphotolyseenergie 500-2000 mJ

(Abbildung 4-5)

Druck [mbar]	QA(CO)	QA(CO ₂)	Summe CO + CO ₂
25	0,03	0,38	0,41
50	0,02	0,28	0,30
100	0,02	0,23	0,25
200	0,02	0,18	0,20
300	0,02	0,14	0,16
400	0,02	0,12	0,14
500	0,02	0,10	0,12
600	0,02	0,09	0,11
700	0,01	0,08	0,09
800	0,01	0,07	0,08
900	0,01	0,06	0,07

CO-und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck.

Photolysewellenlänge **308 nm**,

Badgas 20% O₂ in N₂,

CO: **Aceton**anteil 0,5%,

Gesamtphotolyseenergie 1700 mJ,

CO₂: **Aceton**anteil 0,5%,

Gesamtphotolyseenergie 1500 mJ

(Abbildung 4-6)

Druck [mbar]	QA(CO)
25	0,04
50	0,05
100	0,07
200	0,09
300	0,11
400	0,12
500	0,13
600	0,14

CO- Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck.

Photolysewellenlänge **308 nm**,

Badgas N₂(max. 10 ppm O₂)

Acetonanteil 0,5%,

Gesamtphotolyseenergie 3000 mJ

(Abbildung 4-7)

Badgas	x(Aceton)	Σ(Photolyseenergie)
He	0,3%	1100 mJ
Ar	0,1%	1700 mJ
Kr	0,3%	1100 mJ
O ₂	0,1%	1700 mJ
N ₂	0,4%	300 mJ
SF ₆	0,3%	900 mJ

CO-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck für verschiedene Badgase.

Photolysewellenlänge **248 nm**, weitere
← Parameter

(Abbildung 4-8)

	Aceton in He	Aceton in Ar	Aceton in Kr	Aceton in N ₂	Aceton in O ₂	Aceton in SF ₆
Druck [mbar]	QA(CO)	QA(CO)	QA(CO)	QA(CO)	QA(CO)	QA(CO)
25	0,55	0,55		0,51	0,53	0,51
50	0,54			0,51		0,50
100	0,52	0,51	0,53	0,49	0,50	0,46
150	0,51					0,43
200	0,50	0,47		0,45	0,45	0,41
250			0,50			
300	0,49	0,45		0,41	0,42	0,37
400	0,47		0,46	0,39	0,40	0,34
500	0,46	0,40		0,36	0,37	0,31
600	0,45		0,45	0,33	0,35	0,29
700	0,43	0,37		0,32	0,33	0,27
800	0,43	0,35	0,41	0,31	0,32	0,26
900	0,42	0,34	0,40	0,30	0,30	0,26

8.2. Zusammenstellung Messwerte MEK

Druck [mbar]	QA(CO)	QA(CO ₂)	Summe CO + CO ₂
25	0,50	0,38	0,88
50	0,46	0,42	0,88
100	0,40	0,45	0,85
200	0,35	0,49	0,84
300	0,33	0,52	0,85
400	0,31	0,54	0,85
500	0,30	0,55	0,85
600	0,29	0,56	0,85
700	0,28	0,57	0,85
800	0,27	0,58	0,85
900	0,26	0,58	0,84

CO- und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck.

Photolysewellenlänge **248 nm**,

Temperatur 25°C

CO: **MEK**-Anteil 0,06%, Badgas 25% O₂ in N₂ Gesamtphotolyseenergie 2000 mJ

CO₂: **MEK**-Anteil 0,35%, Badgas 20% O₂ in N₂, Gesamtphotolyseenergie 2500 mJ

Abbildung 8-1

Druck [mbar]	QA(CO)	QA(CO ₂)	Summe CO + CO ₂
25	0,66		
50	0,68	0,07	0,75
100	0,71	0,06	0,77
200	0,71		
300	0,70		
400	0,65		
500	0,62	0,04	0,66
600	0,60		
700	0,56		
800	0,53		
900	0,51	0,03	0,54

CO- und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck.

Photolysewellenlänge **280 nm**,

Temperatur 30°C

CO: **MEK**-Anteil 0,49% Badgas N₂ Gesamtphotolyseenergie 120 mJ

CO₂: **MEK**-Anteil 0,46% MEK, Badgas 20% O₂ in N₂, Gesamtphotolyseenergie 200 mJ

Abbildung 8-2

Druck [mbar]	QA(CO ₂)
25	0,39
100	0,24
300	0,13
600	0,08
900	0,07

CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck.

Photolysewellenlänge **308 nm**

Temperatur 25°C

MEK-Anteil 0,51%, Badgas 20% O₂ in N₂, Gesamtphotolyseenergie 2500 mJ

(Abbildung 8-3)

8.3. Zusammenstellung Messwerte DEK

Druck [mbar]	QA(CO)	QA(CO ₂)	Summe CO + CO ₂
25	0,54	0,32	0,86
50	0,51	0,34	0,85
100	0,48	0,38	0,86
150	0,46	0,41	0,87
200	0,43	0,44	0,87
300	0,39	0,48	0,87
400	0,37	0,51	0,88
500	0,35	0,52	0,87
600	0,33	0,52	0,85
700	0,32	0,52	0,84
800	0,31	0,50	0,81
900	0,30	0,49	0,79

CO-und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck

Photolysewellenlänge **248 nm**

Temperatur 25°C

CO: **DEK**-Anteil 0,31%, Badgas 20%O₂ in N₂, Gesamtphotolyseenergie 1200 mJ

CO₂: **DEK**-Anteil 0,34%, Badgas 20%O₂ in N₂, Gesamtphotolyseenergie 1300 mJ

(Abbildung 8-4)

Druck [mbar]	QA(CO)	QA(CO ₂)	Summe CO + CO ₂
50	0,07	0,75	0,82
100	0,05	0,75	0,80
200		0,75	
300		0,70	
400		0,64	
500	0,03	0,61	0,64
600		0,54	
700		0,49	
800		0,43	
900	0,02	0,37	0,39

CO-und CO₂-Quantenausbeuten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck

Photolysewellenlänge **280 nm**

Temperatur 30°C

CO: **DEK**-Anteil 0,21%, Badgas 20%O₂ in N₂, Gesamtphotolyseenergie 120 mJ

CO₂: **DEK**-Anteil 0,50%, Badgas 20%O₂ in N₂, Gesamtphotolyseenergie 250 mJ

(Abbildung 8-5)

9. Literatur

Aloisio, S. and Francisco, J. S., "The photochemistry of acetone in the presence of water" *Chemical Physics Letters*, 329, 179-184, **2000**.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J. and Troe, J., "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species" *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1461-1738, **2004**.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J. and Troe, J., "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species" *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3625-4055, **2006**.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Jr., Kerr, J. A., Rossi, M. J. and Troe, J., "IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry" *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26, 1329-1499, **1997**.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Jr., Kerr, J. A. and Troe, J., "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement III" *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18, 881-1097, **1989**.

Barnes, Ian, Becker, Karl-Heinz and Wiesen, Peter, "Organic compounds and photosmog" *Chemie in Unserer Zeit*, 41, 200-210, **2007**.

Baulch, D. L., Cobos, C. J., Cox, R. A., Frank, P., Hayman, G., Just, Th, Kerr, J. A., Murrells, T., Pilling, M. J. and et al., "Evaluated kinetic data for combustion modeling. Supplement I" *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23, 847-1033, **1994**.

Bencsura, Akos, Imrik, Krisztina, Dobe, Sandor and Berces, Tibor, "Kinetic and spectroscopic study of C₂H₅C(O)O₂ radicals using laser flash photolysis and UV absorption spectrometry" *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 73, 291-296, **2001**.

Blitz, Mark A., Heard, Dwayne E. and Pilling, Michael J., "OH formation from CH₃CO+O₂: a convenient experimental marker for the acetyl radical" *Chemical Physics Letters*, 365, 374-379, **2002**.

Blitz, Mark A., Heard, Dwayne E. and Pilling, Michael J., "Study of Acetone Photodissociation over the Wavelength Range 248-330 nm: Evidence of a Mechanism Involving Both the Singlet and Triplet Excited States" *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 6742-6756, **2006**.

Brühl, C., Poschl, U., Crutzen, P. J. and Steil, B., "Acetone and PAN in the upper troposphere: impact on ozone production from aircraft emissions" *Atmospheric Environment*, 34, 3931-3938, **2000**.

Chapman, S., "A Theory of Upper-Atmospheric Ozone" *Memoirs of the Royal Meteorological Society*, 3, 103-125, **1930**.

Cohen, R. C., Wennberg, P. O., Stimpfle, R. M., Koplow, J., Anderson, J. G., Fahey, D. W., Woodbridge, E. L., Keim, E. R., Gao, R. and et al., "Are models of catalytic removal of O₃ by HO_x accurate? Constraints from in situ measurements of the OH to HO₂ ratio" *Geophysical Research Letters*, 21, 2539-2542, **1994**.

Dameris, Martin, Peter, Thomas, Schmidt, Ulrich and Zellner, Reinhard, "Ozone depletion and its causes" *Chemie in Unserer Zeit*, 41, 152-168, **2007**.

Devolder, Pascal, Dusanter, Sebastien, Lemoine, Bernard and Fittschen, Christa, "About the co-product of the OH radical in the reaction of acetyl with O₂ below atmospheric pressure" *Chemical Physics Letters*, 417, 154-158, **2006**.

Foley, M. B. and Sidebottom, H. W., "Reactions of the triplet state of ketones with molecular oxygen" *Phys.-Chem. Behav. Atmos. Pollut.*, 165-171, **1982**.

Gandini, A. and Hackett, P. A., "Electronic relaxation processes in acetone and 1,1,1-trifluoroacetone vapor and the gas phase recombination of the acetyl radical at 22 DegC" *Journal of the American Chemical Society*, 99, 6195-6205, **1977**.

Gardner, Edward P., Wijayaratne, Ranmali D. and Calvert, Jack G., "Primary quantum yields of photodecomposition of acetone in air under tropospheric conditions" *Journal of Physical Chemistry*, 88, 5069-5076, **1984**.

Gierczak, Tomasz, Burkholder, James B., Bauerle, Stefan and Ravishankara, A. R., "Photochemistry of acetone under tropospheric conditions" *Chemical Physics*, 231, 229-244, **1998**.

Hartmann, D., Karthäuser, J. and Zellner, R., "The 248-nm Photofragmentation of the CH₃O₂ Radical" *Journal of Physical Chemistry*, 94, 2963-2966, **1990**.

Haas, Yehuda, "Photochemical α -cleavage of ketones: revisiting acetone" *Photochemical & Photobiological Sciences*, 3, 6-16, **2004**.

Hall, G. E., Prrese, J. M., Sears, T. J. and Weston, R. E., *Gas Phase Molecular Dynamics*, **1999**.

Hassinen, Eero, Kalliorinne, Kaarlo and Koskikallio, Jouko, "Kinetics of reactions between methyl and acetyl radicals produced in the gas phase by flash photolysis of acetic anhydride" *International Journal of Chemical Kinetics*, 22, 741-745, **1990**.

Hassinen, Eero and Koskikallio, Jouko, "Flash photolysis of methyl acetate in gas phase. Products and rate constants of reactions between methyl, methoxy and acetyl radicals" *Acta Chemica Scandinavica, Series A: Physical and Inorganic Chemistry*, A33, 625-630, **1979**.

Hoops, S., Pahle, J., Mendes, P. and Kummer, U., "COPASI—a COmplex PAthway SIMulator" *BIOINFORMATICS*, 22, 3067–3074, **2006**.

Horowitz, Abraham, "Wavelength dependence of the primary photodissociation processes in acetone photolysis" *Journal of Physical Chemistry*, 95, 10816-10823, **1991**.

Ibrahim, Mustafa R., "Thermochemical data of carbonyl compounds via their bond separation energies" *Journal of Physical Organic Chemistry*, 3, 443-448, **1990**.

IUPAC in *Data Sheet P8 - $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5 + h\nu \rightarrow \text{products}$* , Vol. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation, **2005**.

Jacob, Daniel J., Field, Brendan D., Jin, Emily M., Bey, Isabelle, Li, Qinbin, Logan, Jennifer A., Yantosca, Robert M. and Singh, Hanwant B., "Atmospheric budget of acetone" *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]*, 107, ACH 5/1-ACH 5/19, **2002**.

Jenkin, M. E., Hurley, M. D. and Wallington, T. J., "Investigation of the radical product channel of the $\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{HO}_2$ reaction in the gas phase" *Phys Chem Chem Phys FIELD Full Journal Title:Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 9, 3149-3162, **2007**.

Jenkin, Michael E., Cox, Richard A., Emrich, Martin and Moortgat, Geert K., "Mechanisms of the chlorine-atom-initiated oxidation of acetone and hydroxyacetone in air" *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89, 2983-2991, **1993**.

Khamaganov, V., Karunanandan, R., Rodriguez, A. and Crowley, J. N., "Photolysis of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (248 nm, 266 nm), $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ (248 nm) and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ (248 nm): pressure

dependent quantum yields of CH₃ formation" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 4098-4113, **2007**.

Kim, Sang Kyu, Pedersen, Soren and Zewail, Ahmed H., "Direct femtosecond observation of the transient intermediate in the α -cleavage reaction of (CH₃)₂CO to 2CH₃ + CO. Resolving the issue of concertedness" *Journal of Chemical Physics*, 103, 477-480, **1995**.

Kirk, Alexander D. and Porter, Gerald B., "Kinetics of excited molecules. III. Photooxidation of acetone" *Journal of Physical Chemistry*, 66, 556-557, **1962**.

Koch, Jon D., Hanson, Ronald K., Koban, Wieland and Schulz, Christof, "Rayleigh-calibrated fluorescence quantum yield measurements of acetone and 3-pentanone" *Applied Optics*, 43, 5901-5910, **2004**.

Kovacs, Gergely, Zador, Judit, Nadasdi, Rebeka, Szilagyi, Istvan, Dobe, Sandor, Berces, Tibor, Marta, Ferenc and Lendvay, György, "Kinetics and mechanism of the reactions of CH₃CO and CH₃C(O)CH₂ radicals with O₂. Low-pressure discharge flow experiments and quantum chemical computations" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 4142-4154, **2007**.

Larson, Carl W. and O'Neal, H. Edward, "The gas-phase photolysis of acetone at 3130 Å. in the presence of hydrogen bromide. A study of the primary photochemical decomposition processes of acetone" *Journal of Physical Chemistry*, 70, 2475-2486, **1966**.

Li, Hongzhi, Li, Qiang, Wentao, Mao, Zhu, Qihe and Kong, Fanao, "The ultraviolet photolysis of acetyl and propionyl radicals studied by infrared emission spectroscopy" *Journal of Chemical Physics*, 106, 5943-5946, **1997**.

Liu, D., Fang, W. H. and Fu, X. Y., "An ab initio study on photodissociation of acetone" *Chemical Physics Letters*, 325, 86-92, **2000**.

Lugg, G. A., "Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air" *Analytical Chemistry*, 40, 1072-1077, **1968**.

Marcotte, Frank B. and Noyes, W. Albert, Jr., "Photochemical studies. XLV. The reactions of methyl and acetyl radicals with oxygen" *Journal of the American Chemical Society*, 74, 783-786, **1952**.

Martinez, R.D., Buitrago, A.A. , Howell, N.W. , Hearn, C.H. and Joens, J.A. , "The near UV absorption spectra of several aliphatic aldehydes and ketones" *Atmospheric Environment*, 26A, 785-792, **1992**.

McCunn, Laura R., Krisch, Maria J., Takematsu, Kana, Butler, Laurie J. and Shu, Jinian, "Competing Pathways in the 248 nm Photodissociation of Propionyl Chloride and the Barrier to Dissociation of the Propionyl Radical" *Journal of Physical Chemistry A*, 108, 7889-7894, **2004**.

McKeen, S. A., Gierczak, T., Burkholder, J. B., Wennberg, P. O., Hanisco, T. F., Keim, E. R., Gao, R. S., Liu, S. C., Ravishankara, A. R. and Fahey, D. W., "The photochemistry of acetone in the upper troposphere: a source of odd-hydrogen radicals" *Geophysical Research Letters*, 24, 3177-3180, **1997**.

Meyer, Erich, "Release of sulfur dioxide and smog formation" *Chemie Ingenieur Technik*, 41, 1056-1059, **1969**.

Meyrahn, H., Pauly, J., Schneider, W. and Warneck, P., "Quantum yields for the photodissociation of acetone in air and an estimate for the life time of acetone in the lower troposphere" *Journal of Atmospheric Chemistry*, 4, 277-291, **1986**.

Nadasdi, Rebeka, Kovacs, Gergely, Szilagyi, Istvan, Demeter, Attila, Dobe, Sandor, Berces, Tibor and Marta, Ferenc, "Exciplex laser photolysis study of acetone with relevance to tropospheric chemistry" *Chemical Physics Letters*, 440, 31-35, **2007**.

Nobre, M., Fernandes, A., Ferreira da Silva, F., Antunes, R., Almeida, D., Kokhan, V., Hoffmann, S.V., Mason, N.J., Eden, S. and P., Limao-Vieira, "The VUV electronic spectroscopy of acetone studied by synchrotron radiation" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 550-560, **2008**.

Norrish, R. G. W. and Bamford, C. H., "Photodecomposition of aldehydes and ketones" *Nature (London, United Kingdom)*, 140, 195-196, **1937**.

North, Simon W., Blank, David A., Gezelter, J. Daniel, Longfellow, Cheryl A. and Lee, Yuan T., "Evidence for stepwise dissociation dynamics in acetone at 248 and 193 nm" *Journal of Chemical Physics*, 102, 4447-4460, **1995**.

North, Simon W., Blank, David A. and Lee, Yuan T., "Determination of the barrier height to CH₃CO dissociation " *Chemical Physics Letters*, 224, 38-42, **1994**.

- Osborne, A. D., Pitts, J. N., Jr. and Fowler, Sandra L., "Investigation of the photooxidation of acetone at 3130 Å by using infrared analysis" *Journal of Physical Chemistry*, 65, 1622-1625, **1961**.
- Owrutsky, J. C. and Baronavski, A. P., "Ultrafast photodissociation dynamics of the S1 and S2 states of acetone" *Journal of Chemical Physics*, 110, 11206-11213, **1999**.
- Pearson, Graham S., "The photooxidation of acetone" *Journal of Physical Chemistry*, 67, 1686-1692, **1963**.
- Porter, G. and Windsor, M. W., "The triplet state in fluid media (nur auf Papier im Uni-Archiv)" *Proc. Roy. Soc.*, A245, 238-258, **1958**.
- Raber, W.H. and Moortgat, Geert K., *Photooxidation of Selected Carbonyl Compounds in Air*, Singapur, **1987**.
- Rebbert, R. E. and Ausloos, P., "Quenching of the triplet state of acetone and biacetyl by various unsaturated hydrocarbons" *Journal of the American Chemical Society*, 87, 5569-5572, **1965**.
- Reich, M., Schieder, R., Clar, H. J. and Winnewisser, G., "Internally coupled Fabry-Perot interferometer for high precision wavelength control of tunable diode lasers" *Applied Optics*, 25, 130-135, **1986**.
- Roller, C., Fried, A., Walega, J., Weibring, P. and Tittel, F., "Advances in hardware, system diagnostics software, and acquisition procedures for high performance airborne tunable diode laser measurements of formaldehyde" *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 82, 247-264, **2006**.
- Romero, M. Teresa Baeza, Blitz, Mark A., Heard, Dwayne E., Pilling, Michael J., Price, Ben, Seakins, Paul W. and Wang, Liming, "Photolysis of methylethyl, diethyl, and methylvinyl ketones and their role in the atmospheric HOx budget" *Faraday Discussions*, 130, 73-88, **2005**.
- Rothman, L.S., Jacquemart, D., Barbe, A., Benner, D.C., Birk, M., Brown, L.R., Carleer, M.R., Chackerian, C., Chance, K., Coudert, L.H., Dana, V., Devi, V.M., Flaud, J.M., Gamache, R.R., Goldman, A., Hartmann, J.M., Jucks, K.W., Maki, A.G., Mandin, J.Y., Massie, S.T., Orphal, J., Perrin, A., Rinsland, C.P., Smith, M.A.H., Tennyson, J., Tolchenov, R.N., Toth, R.A., Vander, Auwera J., Varanasi, P. and Wagner, G., "The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database" *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 96, 139-204, **2005**.

Singh, H. B., Ohara, D., Herlth, D., Sachse, W., Blake, D. R., Bradshaw, J. D., Kanakidou, M. and Crutzen, P. J., "Acetone in the atmosphere: distribution, sources, and sinks" *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]*, 99, 1805-1819, **1994**.

Singh, H. B., Salas, L. J., Chatfield, R. B., Czech, E., Fried, A., Walega, J., Evans, M. J., Field, B. D., Jacob, D. J., Blake, D., Heikes, B., Talbot, R., Sachse, G., Crawford, J. H., Avery, M. A., Sandholm, S. and Fuelberg, H., "Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P" *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]*, 109, D15S07/11-D15S07/20, **2004**.

Singh, H. B., Tabazadeh, A., Evans, M. J., Field, B. D., Jacob, D. J., Sachse, G., Crawford, J. H., Shetter, R. and Brune, W. H., "Oxygenated volatile organic chemicals in the oceans: inferences and implications based on atmospheric observations and air-sea exchange models" *Geophysical Research Letters*, 30, ASC 13/11-ASC 13/15, **2003**.

Somnitz, H., Fida, M., Ufer, T. and Zellner, R., "Pressure dependence for the CO quantum yield in the photolysis of acetone at 248 nm: A combined experimental and theoretical study" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 3342-3352, **2005**.

Talukdar, Ranajit K., Gierczak, Tomasz, McCabe, David C. and Ravishankara, A. R., "Reaction of hydroxyl radical with acetone 2. Products and reaction mechanism" *Journal of Physical Chemistry A*, 107, 5021-5032, **2003**.

Tsang, W. and Hampson, R. F., "Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. methane and related compounds" *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 15, 1087-1279, **1986**.

Tyndall, G. S., Cox, R. A., Granier, C., Lesclaux, R., Moortgat, G. K., Pilling, M. J., Ravishankara, A. R. and Wallington, T. J., "Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals" *Journal of Geophysical Research, [Atmospheres]*, 106, 12157-12182, **2001**.

Tyndall, G. S., Orlando, John J., Wallington, T. J. and Hurley, M. D., "Pressure Dependence of the Rate Coefficients and Product Yields for the Reaction of CH₃CO Radicals with O₂" *International Journal of Chemical Kinetics*, 29, 655-663, **1997**.

Tyndall, G. S., Wallington, T. J. and Ball, J. C., "FTIR Product Study of the Reactions CH₃O₂ + CH₃O₂ and CH₃O₂ + O₃" *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 2547-2554, **1998**.

Viskolcz, Bela and Berces, Tibor, "Enthalpy of formation of selected carbonyl radicals from theory and comparison with experiment" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 5430-5436, **2000**.

Wayne, R.P., *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, **2000**.

Wennberg, P. O., Cohen, R. C., Stimpfle, R. M., Koplow, J. P., Anderson, J. G., Salawitch, R. J., Fahey, D. W., Woodbridge, E. L., Keim, E. R. and et al., "Removal of stratospheric O₃ by radicals: in situ measurements of OH, HO₂, NO, NO₂, ClO, and BrO" *Science (Washington, D. C.)*, 266, 398-404, **1994**.

Wennberg, P. O., Hanisco, T. F., Jaegle, L., Jacob, D. J., Hints, E. J., Lanzendorf, E. J., Anderson, J. G., Gao, R. S., Keim, E. R., Donnelly, S. G., Del Negro, L. A., Fahey, D. W., McKeen, S. A., Salawitch, R. J., Webster, C. R., May, R. D., Herman, R. L., Proffitt, M. H., Margitan, J. J., Atlas, E. L., Schauffler, S. M., Flocke, F., McElroy, C. T. and Bui, T. P., "Hydrogen radicals, nitrogen radicals, and production of O₃ in the upper troposphere" *Science (Washington, D. C.)*, 279, 49-53, **1998**.

Werle, Peter, "A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors" *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 54A, 197-236, **1998**.

Williams, Jonathan, "Organic trace gases in the atmosphere: An overview" *Environmental Chemistry*, 1, 125-136, **2004**.

Zellner, R. , Ehhalt, D.H. and Warneck, P., *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, Springer, **1999**.

Zellner, Reinhard, "The +2-degree society: how much climate protection is still necessary?" *Chemie Ingenieur Technik*, 78, 361-365, **2006**.

Lebenslauf Thomas Ufer

Name:	Thomas Ufer
Geburtsdatum und Ort:	12.10.1972 in Essen
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet
Anschrift:	Rüttenscheider Str. 89, 45130 Essen
07.08.79 – 23.07.81	Theodor-Heuss-Grundschule in Essen
07.09.81 – 06.07.83	Gervinus-Grundschule in Essen
22.08.83 – 27.06.92	Alfred-Krupp-Gymnasium in Essen
	Abschluss: allgemeine Hochschulreife
01.07.92 – 30.09.93	Zivildienst beim Diakonischen Werk Essen
01.10.93	Immatrikulation an der Universität-Gesamthochschule Essen, Studiengang Chemie
12.04.96	Diplom-Vorprüfung D II
18.12.02	Diplom-Prüfung D II
01.02.03 – 01.08.03	Diplomarbeit „Aufbau und Erprobung einer IR-Diodenlaserabsorptionsmethode zum Nachweis von CO in Photolyseexperimenten“
01.09.03 – 31.03.08	Dissertation „Druckabhängigkeit der CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in der Photolyse einfacher Ketone im Wellenlängenbereich von 240-308 nm“
15.11.07 –	Anstellung als Projektingenieur bei der Fa. Scheuten Solar Technology GmbH

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Druckabhängigkeit der CO- und CO₂-Quantenausbeuten
in der Photolyse einfacher Ketone
im Wellenlängenbereich von 240-308 nm“**

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Dezember 2008

Thomas Ufer